

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CLAUDE NIKELS

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION
CATALYTIQUE EN PRÉSENCE DE QUELQUES CATALYSEURS
MIXTES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Juin 1959 devant la Commission d'examen.

MM. REMY-GENNETÉ *Président*

TRUFFAULT

DAUPHIN

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CLAUDE NIKELS
Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.
Licencié ès-Sciences



- 1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION
CATALYTIQUE EN PRÉSENCE DE QUELQUES CATALYSEURS
MIXTES.
- 2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Juin 1959 devant la Commission d'examen.

MM. REMY-GENNETÉ *Président*

TRUFFAULT

DAUPHIN

} *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES
de L' UNIVERSITE de CLERMONT - FERRAND

Doyen : M. REMY-GENNETE

Doyens Honoraires : MM. DUBOIS, HOVASSE, DELANGE

Professeurs Honoraires : MM. JUNG, MANDELBROJT, DELANGE

Professeurs :

MM. REMY-GENNETE	Chimie
TRUFFAULT	Chimie
RAMBAUD	Chimie
DUBOIS	Physique
JAFFRAY	Physique
RAOULT	Physique
BLANC	Mathématiques
SAMUEL	Mathématiques
HOVASSE	Zoologie
LUTZ	Zoologie
CHAZE	Botanique
LAPADU-HARGUES	Minéralogie
ROQUES	Géologie
CHAMPAGNAT	Botanique
DUPLESSIS-KERGOMARD	Chimie
PARIAUD	Chimie Physique
de PUYTORAC	Biologie
AVAN	Physique
Mlle BERTHET	Physique
Mme AVAN	Physique
Mme HENNEQUIN	Mathématiques

Secrétaire Principal : M. BRETAGNE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548606_0008

- A V A N T - P R O P O S -

Ce travail a été effectué au LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE, sous la Direction de Monsieur le Professeur TRUFFAULT.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer, ici, toute notre respectueuse reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner et pour l'aide précieuse, dont il nous a fait bénéficier en suivant et en guidant constamment nos recherches.

Nous prions Monsieur le Doyen REMY GENNETE d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et dont il nous donne une nouvelle marque, en nous faisant l'honneur d'accepter de présider notre Jury.

Nous prions Monsieur le Professeur DAUPHIN, Membre de la Commission d'Examen, d'agréer l'expression de notre reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait, en acceptant d'examiner notre travail.

Nos remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui important qu'il nous a procuré en nous acceptant comme Candidat Ingénieur-Docteur.

INTRODUCTION

Les chercheurs ont été frappés, depuis fort longtemps, à propos de diverses expériences sur la catalyse hétérogène, par le fait que l'activité des catalyseurs qu'ils utilisaient dépendait beaucoup de leur état de pureté. Les catalyseurs parfaitement purs, présentent généralement une activité inférieure à celle des corps souillés de petites quantités de substances métalliques étrangères. De là, à ajouter volontairement des "impuretés" aux catalyseurs sous forme d'oxydes métalliques, de métaux libres etc... il n'y avait qu'un pas à franchir et il le fut rapidement : les catalyseurs mixtes étaient nés.

L'emploi de ces catalyseurs s'est rapidement généralisé, dans tous les domaines de la chimie. La littérature chimique est, en particulier, très bien fournie en ce qui concerne les hydrogénations et les déshydrogénations catalytiques à l'aide de catalyseurs mixtes.

Il convient, d'ailleurs, de remarquer que, théoriquement, un bon catalyseur d'hydrogénation doit être également un bon catalyseur de déshydrogénation.

Parmi les nombreuses références concernant ces agents catalytiques, nous nous sommes intéressé à celles qui sont relatives :

- 1°- Aux catalyseurs mixtes à base de NICKEL de COBALT et de FER,
- 2°- Aux déshydrogénations du CYCLOHEXANE et des ALCOYL-CYCLOHEXENES purs sur catalyseurs au nickel.

1° - CATALYSEURS MIXTES A BASE DE NICKEL DE COBALT ET DE FER

Parmi les travaux concernant ces agents catalytiques, ceux qui constituent des études complètes d'activités sont en très petit nombre. Les nombreuses références se rapportent en général :

- soit, à des brevets, où sont mentionnés des procédés de préparation, des descriptions de catalyseurs utilisés dans l'industrie pour réaliser une réaction déterminée dans des conditions très étroites. La plupart de ces brevets sont d'ailleurs relatifs à l'hydrogénation de substances autres que des carbures : hydrogénation de l'oxyde de carbone, par exemple, en vue de préparer des essences synthétiques, c'est le procédé FISCHER TROPSCH. Certains concernent des réactions encore plus particulières telles que les hydrogénations par le gaz à l'eau, ce sont les HYDROFORMYLATIONS, qui permettent de préparer des alcools, au départ de carbures éthyléniques.

- soit, à l'utilisation de catalyseurs très complexes, à nombreux constituants (jusque huit et dix) et il est inutile de préciser qu'il serait vain d'essayer de comparer toutes les informations relatives à de tels produits, en vue d'en déduire les règles qui régissent leur activité.

- soit, à des études cinétiques très poussées de certaines réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation de nombreux produits. Études, qui sont effectuées sur un catalyseur donné, aussi bien défini que possible, mais sans recherches visant spécialement à établir les variations de cette activité, en fonction des facteurs susceptibles de l'affecter. Ces études sont généralement à intégrer dans la catégorie des très importantes recherches entreprises depuis plusieurs années par de nombreux physico-chimistes, en vue d'étayer les différentes théories de la catalyse hétérogène. Recherches, auxquelles sont attachés les noms de TAYLOR, BALANDIN, LANCHEMIR, HINSHELWOOD, CRICO, JUNGERS, THONON, SELWOOD etc ... Dans un ouvrage récent (1) ROUGEN et WATSON font une mise au point complète de ces questions et exposent, en détail, les principes et les méthodes physico-chimiques, selon lesquels, aujourd'hui, on conduit généralement les études de réactions catalytiques, en milieu hétérogène. Ils montrent comment les mécanismes de l'adsorption et des réactions de surface, le concept de procédé intermédiaire critique, permettent d'établir les vitesses des réactions en catalyse hétérogène.

- soit, aux catalyseurs particuliers d'hydrogénation que constituent les métaux RANEY.

- enfin, de nombreux mémoires relatent des séries d'hydrogénations ou de déshydrogénations de composés particuliers : Carbures de structure spiro, carbures cycliques portant deux chaînes sur un carbone quaternaire, molécules polyfonctionnelles etc... Les auteurs de ces mémoires se sont attachés à déterminer le comportement de leurs produits, vis-à-vis, par exemple, de la déshydrogénation sur divers catalyseurs de compositions précises. Ils donnent, en général, des détails sur les produits obtenus, les rendements etc... mais, il est très rare qu'ils indiquent si d'autres compositions catalytiques, si d'autres conditions opératoires conviendraient plus ou moins bien que les leurs.

Finalement, on peut dire que toutes les combinaisons d'éléments susceptibles de fournir des catalyseurs mixtes ont été utilisées d'une façon ou d'une autre. Cependant, en ce qui concerne les études complètes et systématiques de catalyseurs mixtes à base de nickel de cobalt ou de fer obtenus par réduction de mélanges d'oxydes en toutes proportions, la littérature chimique est très réservée. Dans la plupart des cas, l'étude de la stabilité de cette activité vis-à-vis des différents facteurs susceptibles de la modifier reste également à effectuer. Si bien que JUNGERS et BALACEANU (2) peuvent écrire : "L'œuvre expérimentale de SABATIER et des pionniers de la catalyse hétérogène, constituée encore à l'heure actuelle, malgré son caractère qualitatif, l'acquiesce le plus solide dans ce domaine".

Quelques travaux plus récents présentent, cependant, un grand intérêt, nous allons les citer rapidement.

A) Catalyseurs à base de nickel :

Les catalyseurs mixtes au nickel sont les plus couramment utilisés,

aussi ce sont ceux qui ont été les mieux étudiés.

Rappelons, tout d'abord, que depuis les travaux de SABATIER (3) BEDFORD (4) BROCHET (5), selon l'expression de ce dernier "Il est à peu près certain que le nickel exempt d'impuretés ou complètement privé d'oxygène est tout à fait inactif".

Dès 1920, PEASE et TAYLOR (6) ont nommé "promoteurs" les corps qui sont capables d'augmenter l'activité d'un catalyseur déterminé, et on a ajouté au nickel un grand nombre de substances, afin de déterminer celles qui, pour ce catalyseur, étaient capables de constituer des promoteurs.

Parmi les oxydes métalliques des éléments suivants :

U, Cr, Mg, Al, Fe, Th, Be, V, Cu, Mn, Ti, Pb, Hg, Ag, Zn, Li, K

- certains sont très actifs et constituent d'excellents promoteurs, ce sont les oxydes d'uranium, de chrome, de magnésium, d'aluminium.
- d'autres ne constituent que des promoteurs moyens, ce sont les oxydes de fer, de thorium, de beryllium, de vanadium.
- d'autres ont une action peu sensible, ce sont les oxydes de cuivre, de manganèse, de titane.
- enfin une dernière catégorie constitue de véritables poisons. Les oxydes de plomb et de mercure annulent totalement l'activité du catalyseur et les oxydes d'argent et de zinc la diminuent notablement.
- Il convient de classer à part, les oxydes des métaux alcalins, lithium et potassium, qui ont une action promotrice assez nette, mais qui disparaît, dans tous les cas, au-dessus de 250°, les catalyseurs mixtes renfermant des oxydes alcalins ne peuvent donc jamais être utilisés, pour réaliser des déshydrogénations.

Parmi les travaux les plus complets qui nous ont permis d'établir la classification ci-dessus, il convient de mentionner les recherches de TRUFFAULT (7) dans le domaine de l'hydrogénation en phase liquide, de JULIARD et HERBO (8) dans le domaine de l'hydrogénation en phase vapeur.

D'autres mémoires, que nous mentionnons ci-dessous, sans constituer des études complètes de catalyseurs, comportent des résultats en parfait accord avec les précédents.

TOKIO KAWAMOTO (9) a étudié, d'une façon assez complète, l'activité des catalyseurs nickel-chrome.

IPATIEFF et ses collaborateurs (10) ont plus particulièrement étudié l'activation du nickel par le cuivre et l'empoisonnement de ces catalyseurs mixtes par le plomb.

LONG, FRAZIER et OTT (11) EMMETT et SKAU (12) MORRIS et SELWOOD (13)

ont également étudié les catalyseurs mixtes nickel-cuivre renfermant jusqu'à 99 pour cent de cuivre. Catalyseurs mixtes qu'ils réduisent à températures relativement basses (150°) et qui leur fournissent de très bons résultats dans l'hydrogénation de composés déjà partiellement hydrogénés.

UNDERWOOD (14) a utilisé les catalyseurs nickel-vanadium pour hydrogéner l'éthylène.

TRUFFAULT et CHATELUS (15) ont étudié l'activité des catalyseurs mixtes nickel-chrome renfermant de forts pourcentages de promoteurs pour l'hydrogénation en milieu liquide.

Quant à OR et ORZECROWSKI (16) ils ont étudié l'exaltation de l'activité du nickel par CaO_2 . Celle-ci serait très bonne et présenterait un maximum pour les compositions voisines de 50 pour cent en promoteur.

RUBINSHTEJN, FREJDLIN et BORUNOVA (17) ont étudié la stabilité thermique des catalyseurs mixtes nickel-aluminium. Ils précisent que ces mélanges ne doivent pas être portés à plus de 300° s'ils ne renferment que de faibles quantités d'alumine, sous peine de voir leur activité décroître rapidement.

AGRONOMOV et MARDASHEV (18) se sont également intéressés aux mélanges nickel-aluminium. Ils les ont utilisés à la déshydrogénation du cyclohexane, et ont obtenu le meilleur résultat avec le catalyseur renfermant 63,5 pour cent de promoteur. Malheureusement, ces auteurs ne précisent pas à quelle température ils ont opéré.

MINACHEV, SHUJKIN et ROZHDESTVENSKAJA (19) ont effectué des recherches très intéressantes et bien documentées sur les catalyseurs nickel carbone actif. Ces auteurs préparent leurs catalyseurs par décomposition thermique de sels peu stables, tels que le formiate de nickel. Ils auraient étendu leur procédé à tous les métaux du groupe huit de la classification périodique. Malheureusement, ces travaux se classent tout à fait à part, étant donné qu'ils ont été effectués dans des conditions expérimentales différentes de celles utilisées par les autres auteurs.

Enfin, et ceci nous servira de transition, certains auteurs ont publié des mémoires où il était à la fois question de catalyseurs à base de nickel et de catalyseurs à base de cobalt.

LIHL, WAGNER, ZEMSCH (20) ont effectué d'intéressantes recherches sur l'influence des conditions de préparation des catalyseurs au cobalt et au nickel sur leurs propriétés hydrogénantes. D'après ces auteurs, l'hydrogénation du benzène en cyclohexane serait mieux catalysée par le cobalt que par le nickel contrairement aux assertions de SABATIER. Mais il convient de préciser qu'ils n'ont pas préparé leurs catalyseurs comme le faisait celui-ci, mais par réduction des oxalates ou formiates de nickel et cobalt.

LIHL et ZEMSCH (21) dans un intéressant mémoire, précisent également l'influence de la température de réduction des oxydes de nickel et de cobalt sur l'activité des catalyseurs ainsi préparés. Ils mettent en évidence une stabilité thermique du cobalt supérieure à celle du nickel.

B) Catalyseurs à base de cobalt :

Le cobalt est considéré par de nombreux auteurs comme étant moins actif que le nickel et depuis SABATIER (22) il a été peu étudié. Cependant, c'est un catalyseur très utilisé dans l'industrie, notamment pour les synthèses FISCHER-TROPSCH. Et quelques chercheurs qui se sont intéressés à ce catalyseur ont obtenu des résultats très encourageants.

D'après EMMETT et SKAU (12) l'oxyde de cobalt réduit à température supérieure à 400° , permet d'hydrogéner rapidement le benzène. Ces auteurs, ainsi que LONG FRAZIER et OTT (11) ont montré que le fer utilisé à faibles teneurs constituait un promoteur d'activité moyenne pour le cobalt.

TAYLOR (23) a montré que la magnésie augmentait l'activité du cobalt dans des proportions très intéressantes. Il a utilisé les catalyseurs cobalt-magnésium pour hydrogéner l'éthylène.

AKMELDI (24) a effectué de nombreuses hydrogénations de carbures aromatiques monocycliques à l'aide de catalyseurs au cobalt. Il a notamment utilisé les mélanges de cobalt réduit et d'amiante, d'alumine, d'oxyde de chrome. Il signale le composé cobalt-aluminium comme étant le plus intéressant.

MINACHEV, SHUJKIN et ROZHESTVENSKAJA (25) ont obtenu des taux de dés-hydrogénation intéressants du cyclohexane en benzène, à l'aide de charbon actif renfermant quelques pour cent de cobalt métallique. Ils concluent que dans ces conditions l'action catalytique du cobalt est tout à fait comparable à celle du nickel.

TRUFFAULT et MARTY (26-27) ont étudié l'activité de différents catalyseurs mixtes à base de cobalt pour la dés-hydrogénation catalytique de divers carbures en phase vapeur et ils ont obtenu d'excellents résultats. A ce jour, ce sont leurs travaux qui semblent constituer l'étude la plus complète des activités comparées des catalyseurs mixtes au cobalt. Cette étude a, notamment, attiré l'attention sur les catalyseurs cobalt-chrome, qui semblent supérieurs aux composés nickel-chrome correspondants.

C) Catalyseurs à base de fer :

Les catalyseurs au fer n'ont pratiquement pas fait l'objet d'études systématiques, cependant, quelques essais de certains auteurs semblent indiquer qu'ils peuvent être des catalyseurs d'hydrogénation ou de dés-hydrogénation avantageux.

LONG, FRASER, OTT (11) EMMETT et SKAU (12) ont étudié les catalyseurs mixtes fer-cobalt et fer-nickel, ils indiquent que ces composés sont de valeur très moyenne et qu'ils ne sont doués de bonnes activités que pour les faibles teneurs en fer. Mais, la magnésie leur paraît être un bon promoteur du fer.

Quant à NEUVILLE (28), il précise que les catalyseurs fer-manganèse sont de bons agents dés-hydrogénants.

FREJDLIN, RUDNEVA et SULTANOV (29) qui ont utilisé le fer pur pour réaliser des hydrogénations en phase liquide à la pression atmosphérique, considèrent ce catalyseur comme assez médiocre. Ils indiquent que son activité pour

hydrogéner une liaison éthyliénique est deux ou trois fois moins grande que celle du nickel.

Les meilleurs catalyseurs à base de fer semblent être les composés fer-aluminium renfermant des traces de potassium, mais ce sont déjà des catalyseurs ternaires. EMMETT et GRAY (30) les ont utilisés pour hydrogéner l'éthylène, le butène etc...

Enfin, il convient de signaler le catalyseur mixte fer-platine de FAILLERBIN (31), qui semble être doté d'une activité comparable à celle du "noir de platine" pur, mais qui jouit d'une sélectivité intéressante dans l'hydrogénation, puisqu'il permet d'hydrogéner les formes énoïques d'esters β cétoniques en présence de formes cétoniques, sans que ces dernières réagissent.

2° - DES HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE ET D'ALCOYL-CYCLOHEXENES PURS SUR CATALYSEURS MIXTES A BASE DE NICKEL.

Un grand nombre de références de la littérature chimique, qui concernent les déshydrogénations de carbures sont relatives à des mélanges traités industriellement. Les mémoires concernant des produits purs sont en nombre plus restreint et parmi ces publications, celles qui se rapportent à la déshydrogénation du cyclohexène ou des alcoyl-cyclohexènes sur catalyseurs mixtes à base de nickel sont finalement très peu nombreuses.

Ce n'est pourtant pas la difficulté de ces déshydrogénations qui a rebuté les chercheurs, puisque SAIATIER lui-même (22) indique que le cyclohexène se déshydrogène plus facilement que le cyclohexane et que ce dernier a fait l'objet de nombreuses études.

D'après PADOA et FONTE (32) en présence de "noir de nickel" la déshydrogénation du cyclohexène en benzène a lieu presque quantitativement à 250° et SAIATIER et GAUDION (33) précisent qu'il en est de même au-dessus de 300°, quand on opère sous courant d'hydrogène. Au contraire, en ce qui concerne le cyclohexane, le rendement de déshydrogénation en benzène tombe à 30 pour cent, à 400° (34) quelles que soient les précautions prises pour limiter la dégradation du benzène en méthane.

Les recherches les plus complètes sur la déshydrogénation du cyclohexène, à l'aide de catalyseurs au nickel sont certainement celles de CORSON (34). Cet auteur utilise le nickel pur et obtient d'excellents rendements en phase vapeur. Il précise l'influence de la pression sur la nature et les proportions des produits obtenus.

La déshydrogénation du méthyl-1 cyclohexène a été réalisée par ARKHOV et ZELINSKY (35) sur catalyseurs à base d'oxydes de titane, thorium, beryllium. De même, d'autres alcoyl-cyclohexènes ont été déshydrogénés sur des catalyseurs de ce type, par différents auteurs, mais, à notre connaissance, aucune étude complète de ces déshydrogénations n'a été effectuée sur catalyseurs mixtes au nickel.

En résumé, les catalyseurs au NICKEL, au COBALT et au FER ont été déjà passablement utilisés. Néanmoins, les études complètes de certains de ces agents catalytiques font encore défaut à l'heure actuelle. C'est pourquoi dans l'ordre d'études entreprises, dès 1933 par TRUFFAULT et ses élèves, il nous a semblé intéressant :

- de reprendre par des essais aussi complets que possible, l'étude de l'activité déshydrogénante des catalyseurs nickel-chrome, qui sont assez bien connus; ceci, dans le but d'établir une base de comparaison (36).
- d'effectuer un travail tout à fait identique à propos des catalyseurs mixtes suivants :

Ni-Al; Ni-V; Ni-Mn; Co-Cr; Co-Mn; Fe-Al;

qui jusqu'ici n'ont fait l'objet que d'études incomplètes ou de recherches préliminaires (36).

- de déshydrogéner quelques alcoyl-1 cyclohexènes à l'aide de certains catalyseurs mixtes au nickel précédemment étudiés (37).

NOUS AVONS ADOPTÉ LE PLAN SUIVANT POUR L'EXPOSÉ DE NOTRE TRAVAIL

1^o PARTIE : Activités catalytiques comparées des catalyseurs de déshydrogénation suivants :

Ni-Cr; Ni-Al; Ni-V; Ni-Mn; Co-Cr; Co-Mn; Fe-Al

Les mesures portent sur la déshydrogénation du cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle en phase vapeur. Les catalyseurs sont déposés sur pierre ponce. Ils sont préparés par calcination de mélanges de nitrates et réduction par l'hydrogène des oxydes mixtes ainsi obtenus.

Nous étudions successivement pour chaque catalyseur :

1^o- la réduction des oxydes mixtes en fonction du pourcentage de promoteur qu'ils renferment.

2^o- la variation de l'activité catalytique en fonction :

- du temps de réduction des oxydes
- du pourcentage de promoteur
- de la température

en restant dans des conditions propres à limiter le cracking.

2^o PARTIE : Etude des déshydrogénations comparées de quelques alcoyl-1 cyclohexènes :

Méthyl-1 cyclohexène
Ethyl-1 cyclohexène
Allyl-1 cyclohexène
Isopropyl-1 cyclohexène
Butyl-1 cyclohexène

à l'aide de catalyseurs mixtes nickel-chrome et nickel-aluminium. Détermination de l'influence de la nature des chaînes.

3^o PARTIE : Essais d'un appareil à recyclage automatique permettant de déshydrogéner commodément des quantités relativement grandes de substances.

1^o PARTIE

CHAPITRE I

APPAREIL ET MODE OPERATOIRE

Depuis leurs remarquables travaux, la méthode que SABATIER et ses collaborateurs utilisaient pour comparer les activités de différents catalyseurs est demeurée classique. Cette méthode consiste à réaliser la réaction en régime dynamique sur différents catalyseurs, en modifiant le débit d'alimentation et la température d'un essai à l'autre. En rapprochant les rendements horaires et pondéraux obtenus dans les différents cas, on peut alors délimiter les domaines les plus favorables à la réaction et par là même, comparer entre eux les différents catalyseurs utilisés.

Actuellement, l'amélioration des moyens d'investigation et les concepts théoriques, sur lesquels les expériences sont réalisées, ont conduit à choisir des bases de comparaison plus aptes à renseigner sur le mécanisme des transformations catalytiques. C'est ainsi que l'étude complète d'une réaction catalytique, telle qu'une déshydrogénation, comporte fondamentalement son analyse thermodynamique et cinétique sur un catalyseur donné.

- Déplacement de l'équilibre en fonction de la température
- Variation de la constante de vitesse avec la température et avec l'activité catalytique,

ainsi que l'étude de tous les facteurs se rapportant au catalyseur ou conditionnant son activité :

- Coefficient d'adsorption des réactifs et des produits de la réaction
- Stabilité et activité du catalyseur, en fonction de la température.
- Evolution au cours du temps dans les conditions où on se propose de l'utiliser etc...

Une telle méthode, que l'on peut qualifier de physico-chimique est excellente. Malheureusement, elle demande un appareillage important et coûteux et surtout un nombre d'essais qui prend rapidement une ampleur prohibitive, lorsqu'il s'agit de classer des catalyseurs, de comparer leurs activités.

C'est pourquoi, actuellement, lorsque l'on veut étudier un catalyseur, ou comparer différents catalyseurs, en vue d'une application immédiate, on s'adresse, en général, à une réaction dont on effectue une sorte d'analyse cinétique et thermodynamique globale sur ces différents catalyseurs.

Pour cela, on compare simplement les vitesses de réaction (vitesses moyennes, en général) obtenues à l'aide de différents échantillons, dans des conditions opératoires identiques. Ces vitesses résultent de la superposition des influences des différents facteurs. Influences, qui peuvent, en général, être

explicitées une à une ultérieurement dans une étude cinétique plus complète.

Il est d'ailleurs normal, d'un point de vue strictement utilitaire, de comparer les vitesses de réaction moyennes obtenues à l'aide de différents catalyseurs pour une même transformation. En effet, bien qu'on utilise quelquefois un catalyseur pour sa sélectivité, on lui demande toujours d'agir sur la vitesse du processus dans lequel il intervient.

Aussi, est-ce sur la base des vitesses moyennes de réaction que nous avons comparé les activités de différents catalyseurs mixtes.

Une expérience de déshydrogénation catalytique comporte :

1°) LA PREPARATION DU CATALYSEUR, qui comprend

- a - la calcination du mélange des nitrates
- b - la réduction des oxydes mixtes obtenus

2°) LA DESHYDROGENATION PROPREMENT DITE

1° - ETUDE DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR :

On sait qu'un CATALYSEUR MIXTE de déshydrogénation est constitué par un mélange de deux substances : un métal réduit, Nickel, Cobalt, Fer etc... (qui constitue le CATALYSEUR proprement dit, selon l'étymologie classique) associé à un oxyde irréductible ou difficilement réductible, oxyde de chrome, alumine, anhydride vanadique etc... (qui constitue le PROMOTEUR).

Ces deux substances sont, en général, déposées sur un SUPPORT qui, dans notre cas, sera de la pierre ponce.

Les catalyseurs mixtes, que nous désirons préparer, sont à base d'éléments, qui se trouvent dans le commerce, sous forme de nitrates pers cristallisés. Exception est faite pour le vanadium, que nous nous sommes procuré sous forme d'anhydrique vanadique pur V_2O_5 .

Il est commode d'utiliser ces nitrates et de les décomposer par calcination suivant la réaction classique :



a) Calcination du mélange des nitrates :

Nous déterminons les quantités de nitrates qu'il est nécessaire de calciner ensemble, pour obtenir le mélange d'oxydes susceptible de conduire par réduction au catalyseur mixte de composition désirée.

Ces nitrates sont placés dans une capsule de porcelaine et fondus ensemble, nous ajoutons alors une certaine quantité de pierre ponce qu'ils enrobent; après quoi, nous calcinons jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. Les oxydes obtenus se trouvent ainsi déposés sur la pierre ponce.

Le poids de pierre ponce à ajouter aux nitrates fondus a été déterminé par une série d'essais préliminaires. En effet, il convient d'en utiliser une quantité telle que le recouvrement total de la ponce par les oxydes soit assuré sans qu'une partie de ceux-ci se trouve à l'état de poudre non répartie sur support.

Toutes les compositions de catalyseurs citées, qui figurent dans la suite sont exprimées en pour cent d'atomes de promoteur, rapportées au nombre total d'atomes de métal : catalyseur plus promoteur. Ceci, quel que soit le degré de réduction possible du mélange d'oxydes ayant formé le catalyseur, dont il est question.

C'est ainsi qu'un catalyseur Ni à 10 pour cent de Cr renferme 10 atomes de chrome (qui sont d'ailleurs sous forme d'oxyde de chrome) pour 90 atomes de Ni (qui sont effectivement du nickel métallique), nous le noterons conventionnellement Ni90Cr10.

b) Réduction des oxydes :

Un catalyseur mixte est obtenu par réduction d'un mélange de deux oxydes, dont l'un est facilement réductible et l'autre difficilement. Il nous a semblé intéressant de faire l'étude quantitative de la vitesse et du degré d'avancement possible de la réduction des différents catalyseurs. Une telle étude présente, en effet, un double intérêt.

1°) La recherche d'une relation entre le degré de réduction d'un catalyseur et son activité.

2°) La connaissance, dans des conditions données, du temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir le catalyseur. Ceci évite de l'utiliser insuffisamment réduit, ou de le maintenir trop longtemps à haute température, alors que la réduction est terminée, ce qui est quelquefois préjudiciable à son activité, comme nous le verrons dans la suite.

Nous avons utilisé l'appareil représenté schématiquement par la figure 1 page 14 pour effectuer nos mesures de réduction. Celui-ci comprend :

Une bouteille à hydrogène comprimé A

Un dispositif de sécurité B destiné à éviter les surpressions d'hydrogène dans l'installation.

Deux compte-bulles C_1 et C_2 destinés à rendre visibles les courants gazeux.

Un tube desséchant à chlorure de calcium D

Une pompe à membrane E

Un gazomètre G de 2000 cm³, muni d'un robinet à trois voies g.

Un tube à catalyse T en verre Pyrex de 1 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de long prolongé par une partie effilée a' de 0,4 cm de diamètre intérieur et de 20 cm de long.

Un tube entonnoir t muni d'un robinet.

FIG. 1

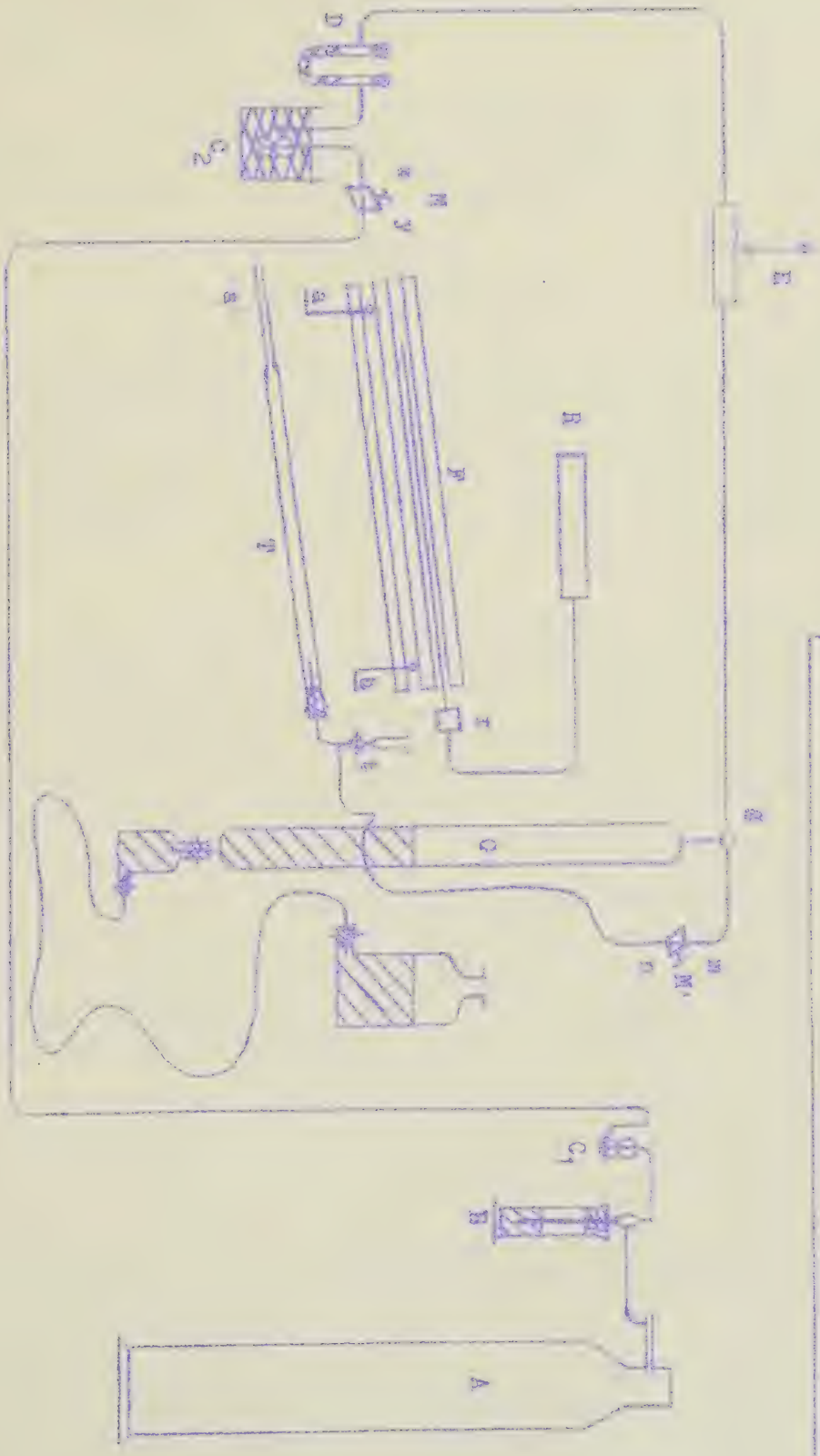


Fig. 1a



Fig. 1b



Fig. 1c

Un four électrique F de 500 watts dont la température peut être réglée à $\pm 2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un régulateur R et de sa canne thermoélectrique r.

Le mode opératoire utilisé pour la réduction est le suivant : Le four étant porté à la température voulue, nous disposons dans le tube T, maintenu hors de celui-ci, une quantité connue du mélange à réduire déposé sur pierre ponce. Puis, nous effectuons successivement :

- 1°) La purge de l'appareil
- 2°) La réduction proprement dite.

- Purge de l'appareil - Le gazomètre est rempli d'eau et le robinet g placé dans la position de la figure 1a page 14 afin de l'isoler du circuit. On envoie alors à l'aide du détendeur de la bouteille A durant 5 minutes un courant d'hydrogène assez fort dans tous les appareils, montés en série comme l'indique la figure 1. Après quoi, en plaçant le robinet g dans la position de la figure 1b, on remplit le gazomètre G, puis le robinet g étant placé dans la position de la figure 1a, on laisse à nouveau l'hydrogène balayer l'appareil durant 5 minutes.

- Réduction - Sans couper le courant d'hydrogène, on obture le tube T en a' à l'aide d'un petit bouchon de liège. L'appareil reste alors sous légère pression d'hydrogène, le courant débité par la bouteille A s'échappant par la valve B. Ensuite, on place sur le raccord en caoutchouc xy une pince de MOHR M et on débranche en y l'ensemble A B C, du reste de l'installation. Puis le tube T est introduit en ab dans le four; alors, aussi rapidement que possible, on enlève le bouchon de liège en a', raccorde l'extrémité effilée du tube T à la partie x du caoutchouc xy, on enlève la pince M, place le robinet g dans la position de la figure 1c et met en marche la pompe de circulation E.

Dès lors, l'hydrogène du gazomètre circule en circuit fermé en passant sur les oxydes à réduire. (Installation schématisée figure 2 page 16).

En notant, en fonction du temps, la diminution de volume dans le gazomètre, on obtient des courbes qui nous renseignent sur la vitesse et le terme de réduction des différents mélanges étudiés.

Il est nécessaire de condenser, à la sortie du four, l'eau formée dans la réduction :



C'est pourquoi le compte-bulles C_2 est placé dans un récipient renfermant de la glace. Le tube à chlorure de calcium D élimine les traces d'eau, qui auraient pu échapper à ce piège.

NOTES : Nous nous sommes assuré que nous éliminions bien tout l'air de l'appareil, en le purgeant, comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Pour cela, nous avons effectué des essais, en opérant 5 purges successives du gazomètre et en laissant passer l'hydrogène dans l'appareil

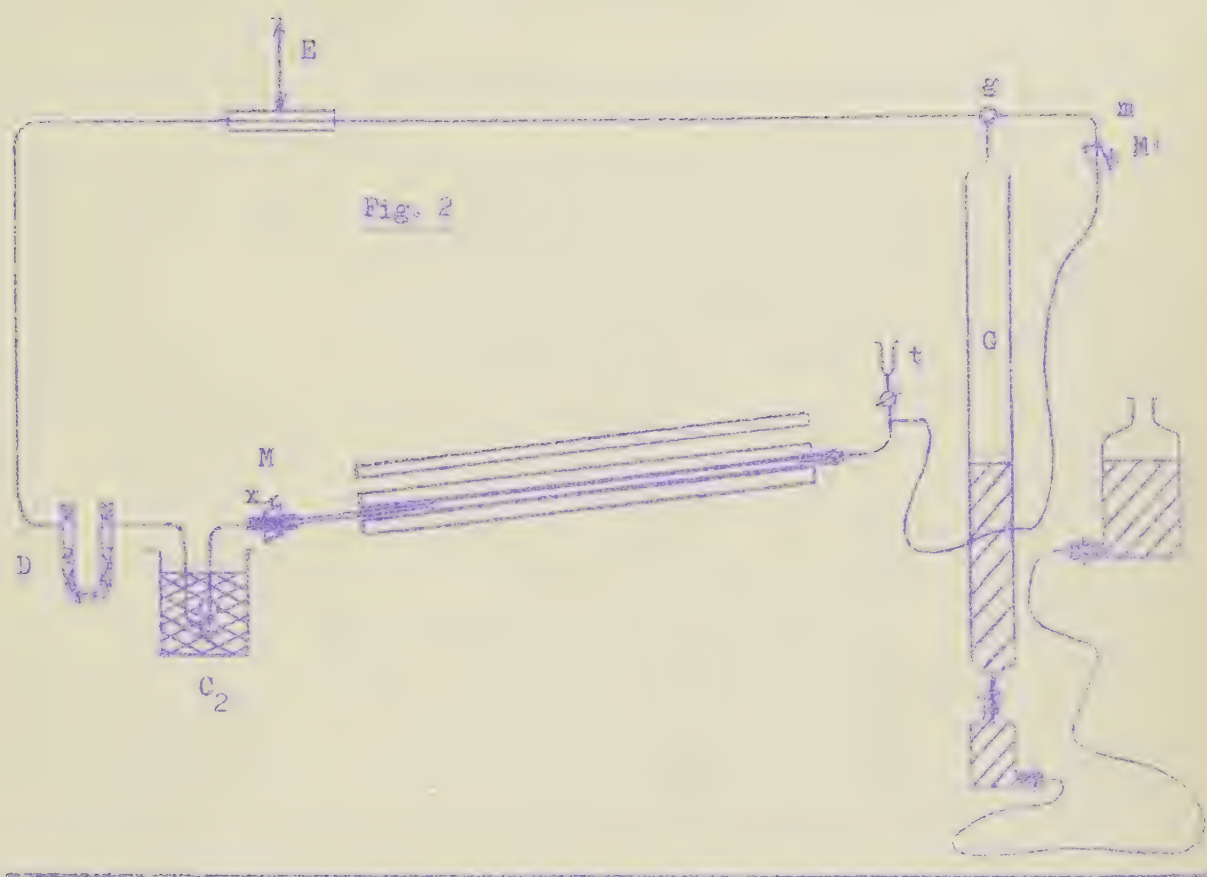


Fig. 3

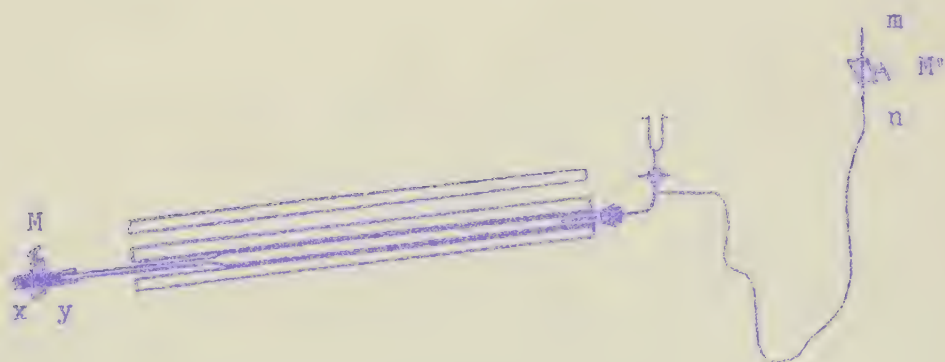
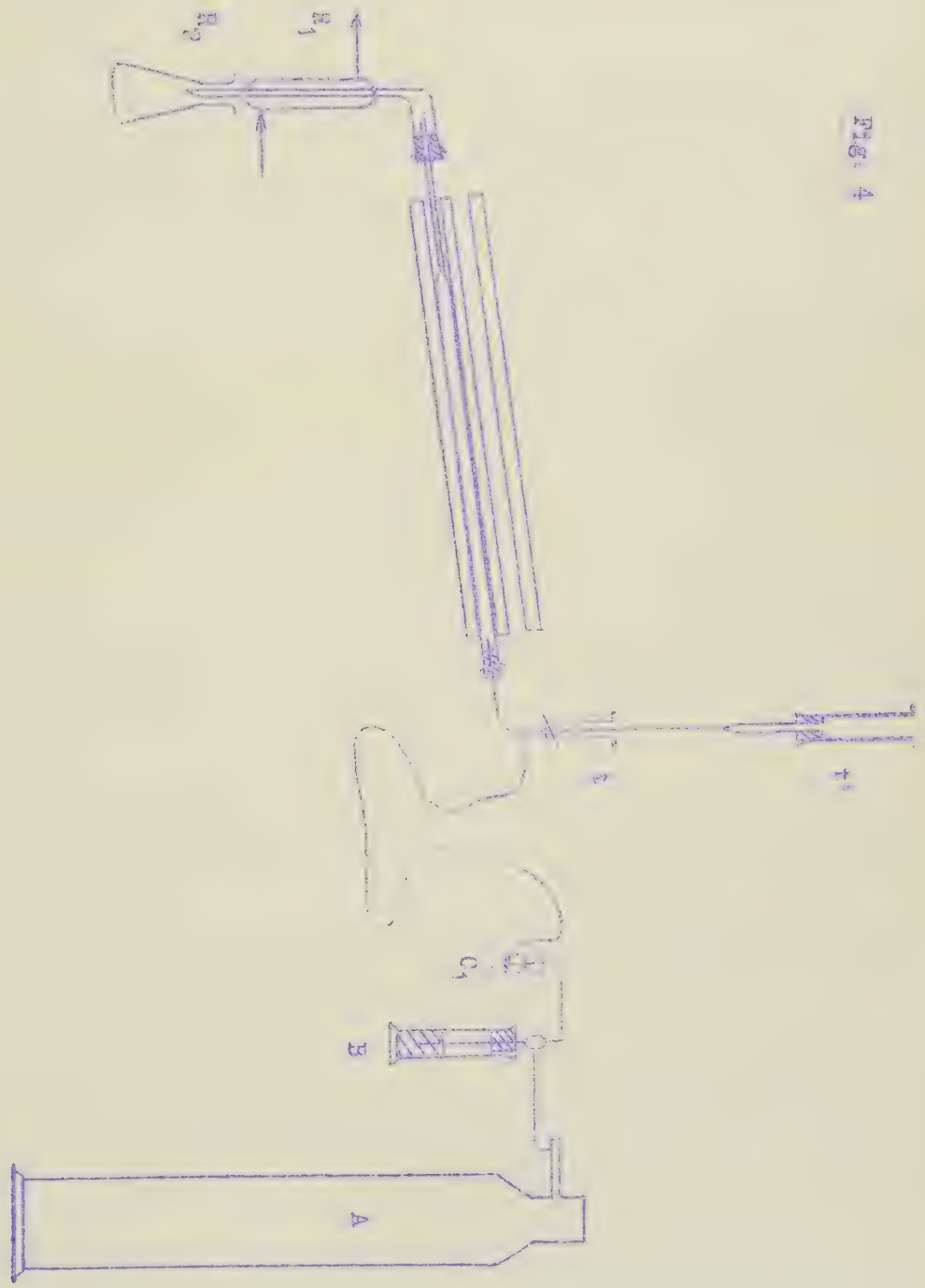


Fig. 4



sous courant violent durant 20 minutes, au lieu de 5. Les résultats obtenus, après une purge dans de telles conditions, qu'on peut estimer comme parfaitement apte à éliminer toutes traces d'air, ne diffèrent pas de ceux obtenus dans les conditions de purge précédemment décrites.

Nous avons réalisé l'installation de la figure 1, en reliant les différents appareils entre eux, à l'aide de tubes de verre, en éliminant le plus possible le caoutchouc, afin de limiter au mieux la diffusion de l'hydrogène à travers cette matière. Pour les parties nécessairement mobiles, telles que le tube allant de g en i, nous avons utilisé du caoutchouc à vide de forte section.

Pour nous assurer de l'étanchéité d'un ensemble ainsi réalisé, nous avons effectué périodiquement entre nos mesures des essais à blanc; c'est-à-dire, en effectuant la purge et la circulation de l'hydrogène en circuit fermé, dans l'appareil, comme lors d'une mesure de réduction; mais, sans rien mettre dans le tube T. Ces essais ont été poursuivis 2 heures; au bout de ce laps de temps, le volume dans le gazomètre n'a jamais varié de plus de 5 cm³, ce qui représente au maximum 0,5 pour cent du volume absorbé dans une mesure de réduction et peut donc être considéré comme négligeable.

2° - ETUDE DE LA DESHYDROGENATION PROPREMENT DITE :

Cette opération est évidemment conduite dans le tube T, où le catalyseur a été préparé. Comme il convient de soustraire celui-ci à l'action oxydante de l'air, on procède comme suit, sous atmosphère d'hydrogène ou sous courant d'hydrogène :

La réduction étant terminée, on arrête la pompe de circulation E, et on isole le tube T en plaçant deux pinces de MCHR M et M'; on peut alors en toute sécurité débrancher le tube T en x et en n. On passe ainsi du dispositif correspondant à la figure 2 à celui correspondant à la figure 3 (voir page 16).

Pour placer le catalyseur sous courant d'hydrogène, il suffit alors de brancher l'extrémité m du caoutchouc tm sur le tube raccordé à C₁ par où se dégage un courant d'hydrogène provenant de la bouteille A à travers B et C₁; puis de supprimer successivement les pinces M' et M.

On passe ensuite au dispositif utilisé pour la déshydrogénation schématiquement représenté par la figure 4, page 17, en faisant suivre, d'une part, l'extrémité effilée du tube T d'une allonge excentrée coudée, suivie d'un réfrigérant R₁ et d'un récepteur R₂ et en disposant, d'autre part, au-dessus du tube entonnoir t un dispositif t' destiné à introduire le produit à déshydrogéner dans l'appareil.

Le dispositif t' est constitué par un réservoir cylindrique en verre d'une capacité de 20 cm³ prolongé par un tube capillaire étiré en chalumeau et destiné à régler goutte à goutte le débit du produit à déshydrogéner.

Après différents essais préliminaires, nous avons été amené à conduire nos déshydrogénations sous léger courant d'hydrogène, bien que ceci en

verru de la loi d'ACTION DE KATSE, soit contraire aux conditions optimales de dés-hydrogénation. En effet, nous nous sommes proposés de travailler au sérum cyclique et, comme HADATIER (22) l'avait déjà fait remarquer, nous avons constaté qu'un léger courant d'hydrogène, loin d'être défavorable dans la dés-hydrogénation des alcools cycliques, est intéressant, parce qu'il favorise le maintien de la structure de ces composés et provoque ainsi une diminution appréciable du cracking.

Nous procédons comme suit pour réaliser la dés-hydrogénation : le courant d'hydrogène étant réglé, le carbure à dés-hydrogéner est placé dans le dispositif α' qui l'introduit dans le tube à catalyseur, par l'intermédiaire du tube entonnoir α et de son robinet rodé. Le carbure est vaporisé à l'entrée du four et circule à l'état de vapeur au contact du catalyseur, il est condensé à la sortie par le réfrigérant R_1 et recueilli dans le récepteur R_2 .

La dés-hydrogénation d'un carbure n'est jamais totale, même un passage même sur les meilleurs catalyseurs utilisés dans les conditions les plus adéquates. Nous indiquons au Chapitre II comment nous avons été conduit à choisir un nombre de passages égal à cinq.

C'est sur la base des vitesses moyennes de dés-hydrogénation du cyclohexyl toluène que nous avons comparé les activités de différents catalyseurs mixtes.

Cette dés-hydrogénation est bien connue, elle a été utilisée par THUR-PAINOT et MARTY (26-27). Elle est susceptible de conduire au méthyl diphényle si elle est complète, ou à des mélanges de cyclohexyl toluène et de méthyl diphényle si elle ne l'est pas. Il est possible de suivre aisément son évolution par des mesures de point d'ébullition et surtout d'indices de réfraction du produit obtenu. En effet, les Constantes Physiques du cyclohexyl toluène sont les suivantes :

$$E_{18} = I22 - I23 \quad n_D^{20} = 1,5250 \quad d_4^{20} = 0,938$$

tandis que celles du méthyl diphényle sont :

$$E_{15} = I34 - I36 \quad n_D^{20} = 1,6000 \quad d_4^{20} = 0,998$$

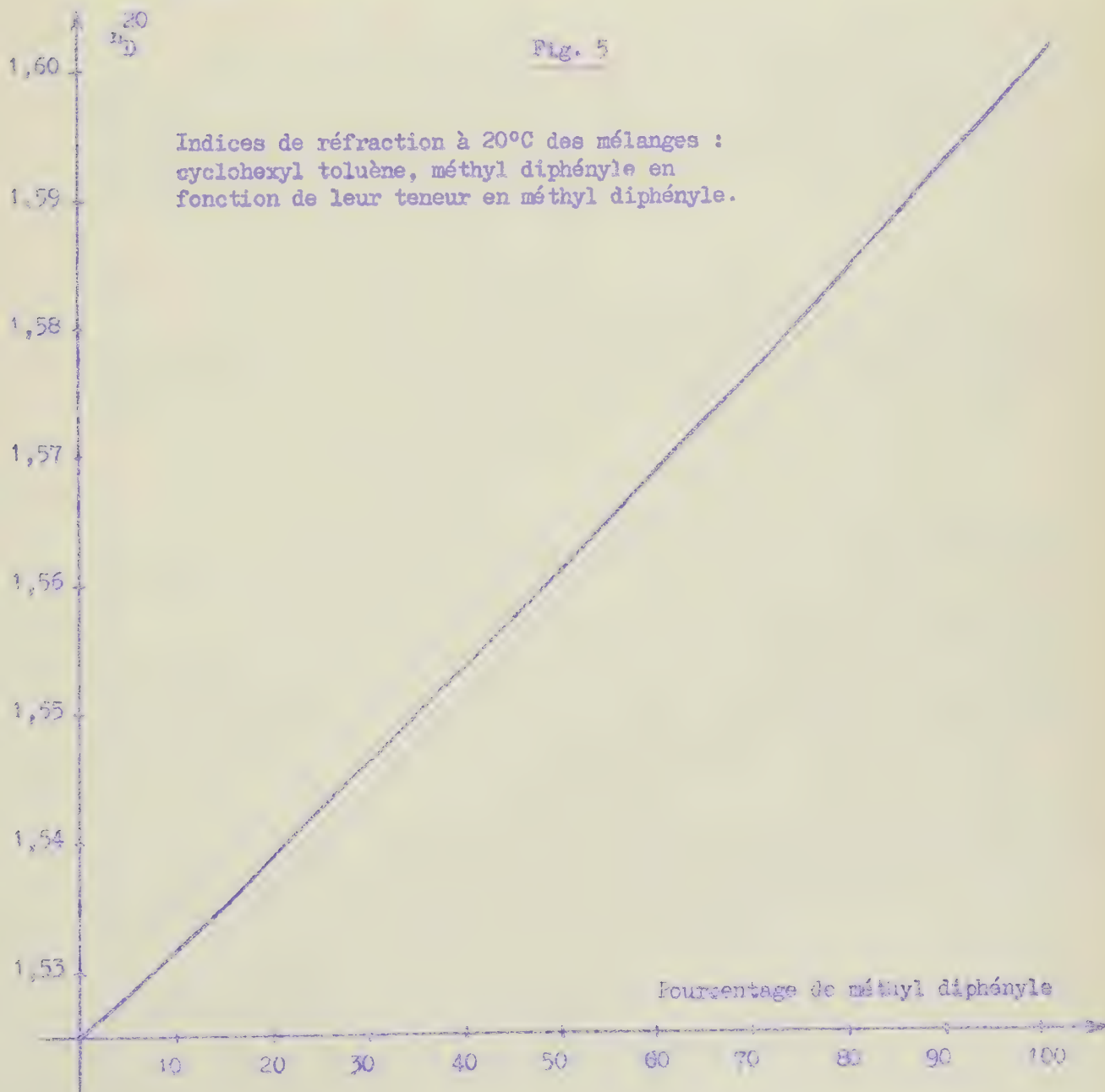
Lors de la dés-hydrogénation il peut se produire du cracking thermique et catalytique. Ceci a comme conséquence la production de carbures légers et souvent de dépôt de carbone sur le catalyseur. Parmi les produits légers, ainsi engendrés, certains sont incondensables et s'échappent à la sortie du four, ce qui provoque une perte de poids du produit traité, d'autres se condensent et leurs constantes physiques, très inférieures à celles des produits normalement attendus, diminuent le point d'ébullition et l'indice de réfraction du mélange de carbures récupérés.

Après cinq passages des produits sur le catalyseur, nous suivons dans l'évolution de la transformation, en mesurant :

- le poids de substance perdu
- le point d'ébullition du mélange récupéré et ces deux mesures nous indiquent l'importance du cracking.

- l'indice de réfraction de la fraction $E_{18} = 120 - 140$ renfermant le mélange cyclohexyl toluène, méthyl diphényle, ce qui nous renseigne sur le taux de déshydrogénation atteint. La courbe expérimentale de la figure 5 ci-dessous nous permet, en effet, de passer de l'indice à la composition du mélange obtenu.

Nous estimons que les conditions opératoires (composition du catalyseur et température d'utilisation) ne sont plus satisfaisantes, quand les pertes dues au cracking dépassent 10 pour cent du poids du carbure traité. Tous les résultats figurant dans les chapitres suivants ont été obtenus avec un taux de cracking inférieur à cette valeur.



CHAPITRE : II

CONDITIONS A REALISER POUR QUE LES ESSAIS SOIENT REPRODUCTIBLES ET COMPARABLES

Des évaluations d'activités catalytiques, des comparaisons de catalyseurs, n'ont une valeur que si elles découlent de séries d'expériences parfaitement reproductibles et de mesures effectuées dans des conditions rigoureusement semblables. Pour nous placer dans de telles conditions, nous avons été conduit à contrôler de nombreux facteurs et à prendre certaines dispositions, sur lesquelles nous allons donner quelques détails.

A) CARBURE : 1° - CHOIX ET PREPARATION

Il est inutile d'insister sur le fait qu'un même carbure doit être utilisé pour comparer les activités de différents catalyseurs. Désirant travailler en série cyclique, il nous a semblé intéressant de faire appel au cyclohexyl toluène. Ce carbure se prête très bien à une étude de catalyseur, en effet :

- il se prépare facilement
- il est peu volatil
- il se déshydrogène aisément et cette réaction s'accompagne d'un accroissement d'indice de réfraction important, ce qui fournit un moyen commode pour suivre l'évolution de la réaction.
- De plus, ce carbure ne conduit pas, par déshydrogénation, à des mélanges susceptibles de cristalliser, ce qui rendrait impossible le contrôle de la réaction par la méthode des indices de réfraction. C'est, d'ailleurs, cette dernière considération qui nous a fait choisir le cyclohexyl toluène de préférence au cyclohexyl benzène, dont la déshydrogénation conduit au diphényle, c'est à-dire à un produit solide, à la température ambiante.

Pour préparer le cyclohexyl toluène, nous utilisons la méthode qui consiste à condenser le cyclohexène avec le toluène, en présence d'acide sulfurique. Nous allons détailler le mode opératoire suivi dans l'application de cette méthode, afin de bien préciser toutes les conditions expérimentales, dans lesquelles nos mesures d'activités catalytiques ont été effectuées.

Le cyclohexène n'est pas un produit commercial, nous l'avons préparé au départ de cyclohexanol par déshydratation sur acide sulfurique.

600 cm³ de cyclohexanol préalablement rectifié (E = I6I-I62) sont placés dans un ballon de 750 cm³ avec 10 cm³ d'acide sulfurique concentré

et quelques grains de pierre ponce. On surmonte le ballon d'une colonne à distiller munie d'un réfrigérant assez puissant et on porte à l'ébullition. La déshydratation se fait immédiatement et la distillation entre 80 et 100° un mélange huileux de cyclohexane et d'eau. Le mélange est décanté, lavé à l'eau, au carbonate de sodium, puis à nouveau à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après quoi, une distillation suivie d'une rectification nous fournissent avec un rendement de l'ordre de 80 pour cent du cyclohexène pur dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$E = 80^\circ \quad n_D^{20} = 1,4461 \quad d_4^{20} = 0,808$$

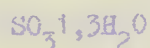
Le toluène du commerce n'est pas parfaitement exempt de méthyl thiophène; il donne, en effet, un test positif à l'isatine. Dans les dérivés sulfurés sont des corps catalytiques violents, avant d'utiliser le toluène, il convient de le traiter pour en éliminer toutes traces de méthyl thiophène. Nous utilisons pour cela, la méthode de HALER et MICHEL (38).

Le toluène est porté à l'ébullition à reflux 2 heures avec 2 pour cent en poids de chlorure d'aluminium anhydre. Après quoi, le mélange réactionnel est versé sur de la glace. La phase organique décantée, lavée et séchée est distillée. On obtient alors du toluène, dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$E = 110^\circ \quad n_D^{20} = 1,4969 \quad d_4^{20} = 0,867$$

et qui donne un test parfaitement négatif à l'isatine.

La condensation du toluène et du cyclohexène est réalisée en présence d'acide sulfurique répondant à la formule :



En effet, comme l'ont montré les travaux de TRIEHAULT et MONTAUDO (39), ainsi que ceux de VARTAUD (40), ce sont des acides de composition voisine de celui-ci qui fournissent de bons résultats lors de telles condensations.

Deux molécules de $SO_3 \cdot 1,3H_2O$ et 1,5 molécule de toluène sont placées dans un ballon de 1 litre, on y ajoute peu à peu, 1 molécule de cyclohexène en agitant et en refroidissant le mélange. On surmonte le ballon d'un réfrigérant à reflux et on agit durant 3 heures sur un agitateur GRIGNARD. Après quoi, le mélange réactionnel est versé sur de la glace, la phase organique est décantée, lavée à l'eau, au carbonate de sodium, à nouveau à l'eau, puis elle est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Une première distillation nous permet ensuite d'éliminer l'excès de toluène et d'isoler la coupe correspondant au cyclohexène toluène, deux rectifications de cette coupe nous fournissent le carbure pur avec un rendement de l'ordre de 60 pour cent.

Par la méthode que nous venons de décrire, nous avons préparé en plusieurs fois, la quantité de carbure dont nous avions besoin pour effectuer tous nos essais. Lorsque ces préparations ont été terminées, nous avons réuni les

fractions de produit obtenu dans les différentes opérations et nous les avons à nouveau rectifiées ensemble. Après cette ultime purification, nous avons obtenu un carbure, dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$E_{16} = 122 - 123 \quad n_D^{20} = 1,5250 \quad d_4^{20} = 0,938$$

alors que celles données dans la littérature pour le p-cyclohexyl toluène sont :

$$E_{750} = 259 - 260 \quad n_D^{16} = 1,5270 \quad d_4^{16} = 0,938$$

2° - QUANTITE UTILISEE

Il est possible, à l'aide d'un bon catalyseur, dans des conditions de cracking ne dépassant pas 10 pour cent en poids du produit traité, de déshydrogérer des quantités de carbure très différentes avec des rendements de déshydrogénation comparables.

C'est ainsi, par exemple, qu'un catalyseur Ni-Al à 80 pour cent de Al permet de transformer totalement en méthyl diphényle en 5 passages, des quantités de cyclohexyl toluène variant de 5 à 50 grammes, en opérant à 480°C.

En effet, la cause principale d'une diminution d'activité catalytique réside dans le dépôt de carbone sur le catalyseur, consécutif au cracking.

Malgré cela, et bien que tous les résultats qui figurent dans la suite de notre travail aient été obtenus avec un taux de cracking inférieur à 10 pour cent, nous avons conduit tous nos essais avec la même quantité de carbure, soit 5 GRAMMES. Dans ces conditions, le contrôle de la marche de la transformation est encore aisément réalisable avec précision et ni le temps nécessaire pour effectuer une mesure, ni la quantité de carbure utilisée ne sont exagérément importants.

3° - VITESSE DE PASSAGE SUR LE CATALYSEUR

Le résultat de la déshydrogénation dépend beaucoup de la vitesse de passage du carbure sur le catalyseur. Comme le traduit la courbe de la figure 6 page 24, toutes conditions égales par ailleurs, le taux de déshydrogénation diminue considérablement, lorsque le débit d'introduction du carbure sur le catalyseur dépasse la valeur de : 1 goutte par seconde.

Ce fait n'est pas seulement la conséquence d'un temps de contact carbure catalyseur trop court. En effet, s'il en était ainsi avec un débit trop fort, on devrait néanmoins atteindre le taux de transformation réalisable dans les mêmes conditions avec un débit plus faible, à condition d'augmenter le temps de contact, c'est-à-dire, à condition d'effectuer un nombre de passages plus grand du produit à traiter sur l'agent catalytique. Or, l'expérience prouve qu'il n'en est rien.

L'explication du phénomène serait la suivante : un débit trop grand entraîne la vaporisation brutale du produit à déshydrogéner à l'entrée du four. Dès lors, les vapeurs de carbure se déplacent trop rapidement au contact du catalyseur pour qu'elles aient le temps d'atteindre sa température. La déshydrogénation est donc mauvaise, parce qu'elle a lieu en réalité à une température inférieure à celle à laquelle on croit la réaliser.

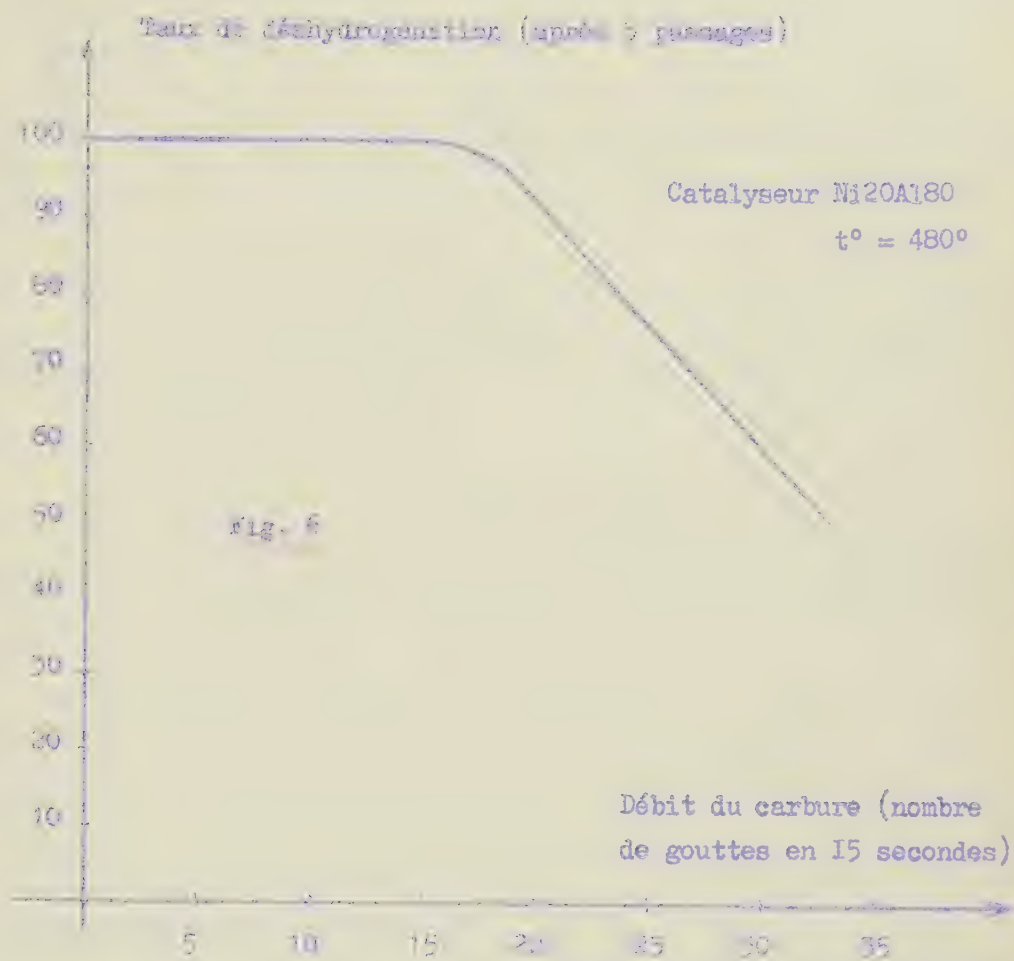


Fig. 7



Ainsi, pour nous placer dans les meilleures conditions, nous avons à introduire le carbure trop lentement, avons nous choisi le débit de 10 gouttes EN 15 SECONDES pour effectuer toutes nos mesures.

En opérant ainsi, le carbure introduit en A dans le tube à catalyse (voir figure 7 page 24), se vaporise et prend la température en tout dans la partie AB, après quoi, il passe sur le catalyseur réparti aussi uniformément que possible dans la partie BC et ceci, dans les conditions de température effectivement choisies.

A l'aide d'un four de préchauffage, nous avons essayé d'introduire directement les vapeurs du carbure sur le catalyseur et à la même température que celui-ci. Il n'y a pas eu constaté d'amélioration par rapport au système précédent dans les conditions de débit de 10 gouttes en 15 secondes, nous avons abandonné ce dispositif qui compliquait inutilement l'appareil.

4° - NOMBRE DE PASSAGES SUR LE CATALYSEUR

Pour un débit donné, le taux de déshydrogénation observé dans un essai dépend du nombre de passages du cyclohexyl toluène sur l'agent catalytique, d'autre part, le temps de contact carbure catalyseur. L'importance de ce temps de contact varie d'ailleurs :

- 1°- en fonction de l'activité du catalyseur
- 2°- en fonction de la température d'utilisation de celui-ci.

En effet, la vitesse de la réaction augmente avec l'activité catalytique et la température. Or, le temps de contact nécessaire pour parvenir à la réaction d'atteindre son terme est d'autant plus court que la vitesse de cette dernière est plus grande.

Comme nous l'avons précisé au Chapitre 1, nous avons comparé les activités catalytiques de différents catalyseurs nires, par la base des vitesses moyennes obtenues pour la même réaction, dans des conditions identiques, à l'aide de ces divers catalyseurs.

Pour appeler, brièvement, vitesses moyennes, le pourcentage de réactif transformé en un temps donné. Ce temps considéré sera celui qui correspond à un certain nombre de passages du carbure sur le catalyseur. Nos séries d'essais préliminaires, sur des catalyseurs d'activités très différentes nous a permis de choisir pour tous nos essais, un temps de contact correspondant à 5 PASSAGES du cyclohexyl toluène sur l'agent catalytique.

Pour les catalyseurs doués d'une activité intéressante, après un tel temps de contact, la transformation a sensiblement atteint le terme que nous qualifierons d'arrondissement à la limite. Il faudrait ensuite augmenter considérablement le nombre de passages, pour améliorer le rendement que dans de faibles proportions.

B) SUPPORT : MATURE - PROPORTIONS UTILISEES

Nous avons nécessairement effectué toutes nos mesures en utilisant le même support catalytique et dans des proportions toujours identiques par rapport au catalyseur.

La pierre ponce granulée ordinaire FICHBO 3-6 mm, qui présente une homogénéité et une surface poreuse très satisfaisantes permet de constituer de bons supports. C'est elle que nous avons utilisée à cet usage, dans tous nos essais.

Nous avons déjà mentionné la nécessité de déterminer le poids de pierre ponce qu'il convient d'ajouter à un poids déterminé de nitrates fondus lors de la préparation du catalyseur, afin d'assurer le recouvrement aussi exact que possible de la ponce par les oxydes, après calcination. En effet, c'est uniquement en nous plaçant dans de telles conditions que nous pouvons espérer une bonne reproductibilité dans la préparation du catalyseur.

Une série d'essais destinés à nous indiquer la proportion ponce, oxydes à utiliser pour remplir ces conditions nous a conduit à retenir les valeurs suivantes : 25 GRAMMES DE PIERRE PONCE pour une quantité de nitrates correspondant à 2 GRAMMES D'ELEMENTS METALLIQUES. Dans ces conditions, on obtient des catalyseurs bien homogènes convenablement répartis sur leur support.

C) CATALYSEUR : 1° - PREPARATION

Nous allons donner quelques détails sur le mode opératoire que nous avons utilisé dans tous les cas, en vue de préparer des catalyseurs reproductibles et comparables entre eux.

Le mélange des nitrates cristallisés calculé* pour conduire à un catalyseur de composition désirée est placé dans une capsule de porcelaine. On le fait fondre en le chauffant doucement et en l'homogénéisant à l'aide d'une baguette de verre. On ajoute ensuite la pierre ponce et on brasse bien l'ensemble afin d'obtenir un enrobage uniforme du support. Lorsque l'eau de cristallisation des nitrates s'est évaporée, on chauffe légèrement plus pour la calcination proprement dite qui se manifeste sur le départ de vapeurs nitreuses. On poursuit le chauffage en agitant régulièrement, jusqu'à cessation du dégagement de ces vapeurs.

Il est important de cesser cette calcination dès que l'on ne constate plus le départ d'oxydes d'azote et de ne jamais chauffer trop violemment, en particulier, il convient de ne jamais porter au rouge le fond de la capsule. En effet, on sait combien la calcination plus ou moins longue, plus ou moins forte de nombreux composés peut influencer sur leur réactivité, en modifiant leur structure.

Faute de ces précautions, nous risquons, toutes choses égales d'ailleurs, d'obtenir des mélanges d'oxydes superpartiels de se réduire différemment, c'est-à-dire de conduire à des catalyseurs d'activités différentes.

2° - QUANTITE UTILISEE

Nous avons constaté, comme toujours en catalyse hétérogène, que l'effet catalytique augmente lorsqu'on utilise des quantités croissantes de catalyseur, sans qu'il y ait cependant de proportionnalité entre ces deux grandeurs.

* Afin d'établir la composition de nos catalyseurs avec la plus grande précision possible, nous avons contrôlé à la thermobalance, la teneur en eau des nitrates du commerce que nous avons utilisés.

La quantité de catalyseur utilisée dans chaque essai a donc été déterminée en fonction des considérations suivantes, autant pratiques que théoriques : Choisir le poids de catalyseur le plus grand possible, compte tenu des dimensions des tubes à catalyse, dont nous disposons.

L'expérience nous a montré que ces tubes sont susceptibles de renfermer au plus une quantité de catalyseur correspondant à 3 GRAMMES D'ELEMENTS METALLIQUES, sans que la zone de vaporisation AP (voir figure 7 page 24) soit trop réduite. C'est cette quantité qui a donc été retenue pour effectuer toutes nos mesures.

D) HYDROCARBURE : DEBIT AU COURS DE LA DESHYDROGENATION

Nous avons indiqué comment, en vue de limiter le cracking, il était avantageux d'opérer les déshydrogénations en série cyclique, sous léger courant d'hydrogène.

Afin que ce facteur ait toujours la même incidence sur les résultats, nous avons procédé à tous nos essais, sous un courant d'hydrogène correspondant à un débit de 1 BULLE PAR SECONDE, à travers le compte-bulles C₁ (voir figure 1 page 14).

E) APPROXIMATION DES RESULTATS

On a souvent fait remarquer qu'en catalyse hétérogène surtout, un résultat inattendu ou non reproductible peut toujours être attribué à une conjonction fortuite de circonstances diverses. Cette raison a, d'ailleurs, été évoquée quelquefois pour expliquer des résultats, dont l'exactitude est douteuse et qui trouvent dans le manque de reproductibilité même des mesures une protection contre un contrôle ou un démenti extérieur.

C'est aller bien loin; néanmoins, il faut reconnaître que par suite du grand nombre de limitations possibles dans la reproductibilité, notamment de la structure du catalyseur, les expériences ne présentent pas, dans le domaine de la catalyse hétérogène, la même netteté qu'en milieu homogène.

Il est cependant possible, sinon de rendre absolument comparables entre eux les résultats d'expérimentateurs différents, du moins de rendre reproductibles et comparables entre eux des résultats de séries d'expériences différentes d'un même expérimentateur. Nous n'en voulons pour preuve que les résultats que nous avons obtenus en observant rigoureusement les prescriptions que nous venons de donner.

En effet, nous nous sommes livrés à plusieurs contrôles de la reproductibilité de nos essais et ceux-ci se sont avérés très satisfaisants.

MESURES DE REDUCTION :

Chacune des valeurs qui figurent dans les Chapitres suivants a été obtenue en faisant la MOYENNE DE TROIS MESURES. Ces valeurs sont entachées d'une erreur relative au maximum égale à 1,3 pour cent. Malgré tout le soin avec lequel nous avons réalisé nos expériences, il ne nous a pas été possible de diminuer cette marge d'erreur. La

cause de tels écarts semble résider dans une certaine irrégularité de répartition du catalyseur sur son support. A cause d'une telle irrégularité, lorsque l'on pèse une certaine quantité d'oxydes mixtes déposés sur la pompe, on ne peut pas connaître, avec une précision absolue, la quantité d'oxydes mixtes en présence de laquelle on se trouve.

REMARQUE : les mesures de réduction sont entachées d'une erreur systématique, due à la dilatation de l'hydrogène, qui se trouve à la température ambiante dans le tube à catalyse, lorsqu'il est purgé; hydrogène que l'on porte à la température du four, lorsqu'on place le tube en circuit, avec la pompe et le gazomètre.

Mais, connaissant le volume d'hydrogène soumis à l'écart de température et la valeur de cet écart, il est possible d'effectuer la correction correspondante. C'est ce que nous avons fait dans tous les cas.

MESURES DE DESHYDROGENATION :

Chacune des mesures a été effectuée au moins DEUX FOIS et les résultats ont toujours coïncidé à moins de 0,5 pour cent près. Les valeurs qui figurent dans la suite ont été obtenues en prenant la moyenne de ces deux résultats. La précision, meilleure ici que dans le cas précédent, nous indique que le taux de déshydrogénation obtenu est moins sensible aux petites erreurs de pesée des oxydes mixtes que la réaction de réduction de ces oxydes. Ce fait est tout à fait normal.

ETUDE DE CATALYSEURS MIXTES A BASE DE NICKEL

1.2. CATALYSEUR Ni-Cr

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Dans tous le verrous dans la suite, les catalyseurs nickel-chrome ne doivent pas être utilisés à des températures supérieures à 450°, lors de la déshydrogénation du cyclohexyl isolène, si l'on veut limiter le cracking à la valeur convenable de 10 pour cent. Nous avons comparé à cette température, la réduction de l'oxyde de nickel par NiO à celle des oxydes mixtes contenant différents pourcentages d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

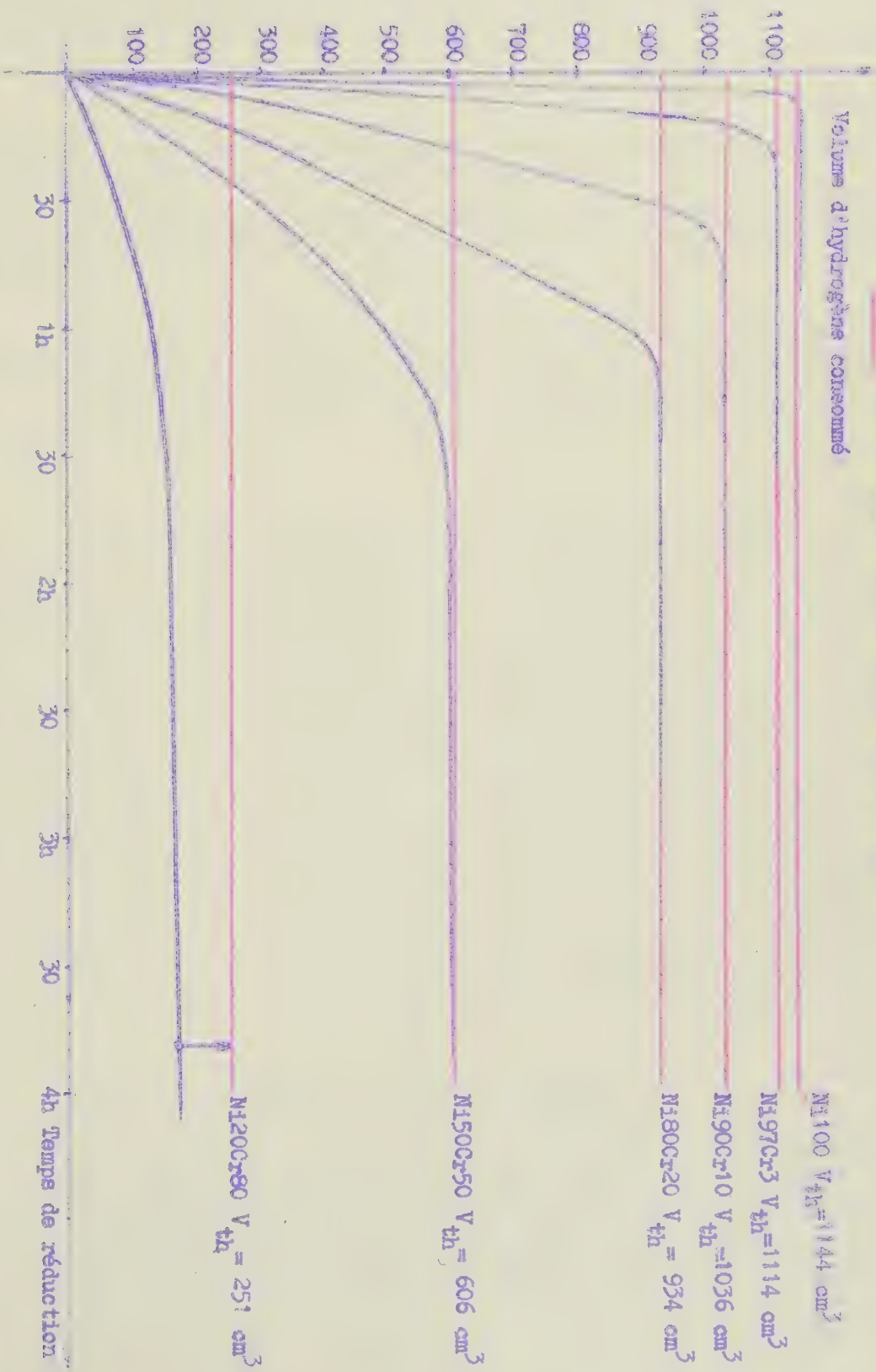
Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous et ils ont

Réduction de la quantité d'oxydes mixtes correspondant à 3 grammes d'éléments métalliques												
	Temps	400	500	1000	2000	3000	4000	5000	10	1100	20	40
Catalyseurs	Ni/100	400	1031	1145	1150	1150	1150	1151	1151			
	Ni9/5Cr5	200	585	919	1110	1114	1115	1115	1115	1110		
	Ni90Cr10	101	252	389	674	932	1030	1036	1036	1036		
	Ni80Cr20	45	100	209	371	512	653	752	888	954	954	
	Ni50Cr50		50	110	212	300	370	439	561	590	500	102
	Ni20Cr80			35	56	76	95	112	127	150	100	187
HYDROGENE CONSOMME (cm^3)												

Dans le tableau ci-dessus, tous les volumes ont été pris sous des conditions normales de température et de pression ($t=0^\circ\text{C}$; $P=760 \text{ mm Hg}$).

Il en est de même en ce qui concerne tous les volumes figurant dans la suite de ce travail.

Fig. 8 Réduction des oxydes mixtes Ni-Cr à 450°



été traduits sur le graphique de la figure 8 page 30, où nous avons tracé, outre les courbes expérimentales, les horizontales correspondant à l'adsorption théorique d'hydrogène pour la réduction complète de l'oxyde de nickel dans les mélanges $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$.

Le graphique de la page précédente montre clairement que, à 460° ,

- d'une part, lorsque leur teneur en oxyde de chrome augmente, la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue considérablement.
- d'autre part, l'oxyde de nickel est complètement réduit dans les oxydes mixtes renfermant de faibles teneurs en chrome, tandis qu'il l'est incomplètement dans les oxydes mixtes, à forte proportion de chrome.

Afin de pouvoir effectivement comparer les résultats avec commodité, nous avons calculé en partant des quantités d'hydrogène consommées, les pourcentages d'oxyde de nickel des différents oxydes mixtes réduits, en fonction du temps.

Ces pourcentages figurent dans le tableau ci-dessous, d'après lequel nous avons tracé l'ensemble des courbes de la figure 9 page 32.

Réduction de la quantité d'oxydes mixtes correspondant à 3 grammes d'éléments métalliques												
	Temps	2mn	5mn	10mn	20mn	30mn	40mn	50mn	1h	2h	3h	4h
- catalyseurs -	Ni100	54,9	91,9	100,3	100,5	100,5	100,5	100,6	100,6			
	Ni97Cr3	17,9	48,8	82,5	99,6	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,3	
	Ni90Cr10	9,8	22,4	37,6	65,1	90,0	99,5	100,0	100,0	100,0	99,8	100,1
	Ni80Cr20	5,0	10,7	22,4	39,8	54,9	70,0	83,8	95,1	100,0	100,1	100,0
	Ni50Cr50		8,2	18,1	35,0	49,5	61,2	72,5	82,8	99,0	99,5	100,0
	Ni200Cr0			12,7	22,5	30,2	38,0	44,0	50,6	63,7	66,5	67,0
POURCENTAGE D'OXYDE REDUCTIBLE, REDUIT												

Remarques concernant les courbes de réduction

1° - Les courbes de réduction sont tracées sans tenir compte de la quantité d'hydrogène adsorbé par le nickel réduit. Mais, devant le volume d'hydrogène consommé pour la réduction de l'oxyde de nickel, cette quantité est négligeable. En effet, NIKITIN (41) indique que le volume d'hydrogène adsorbé par 5 grammes de nickel réduit à 336° , sous la pression atmosphérique normale n'est que de $3,5 \text{ cm}^3$.

2° - Elles sont directement comparables entre elles, car elles corres-

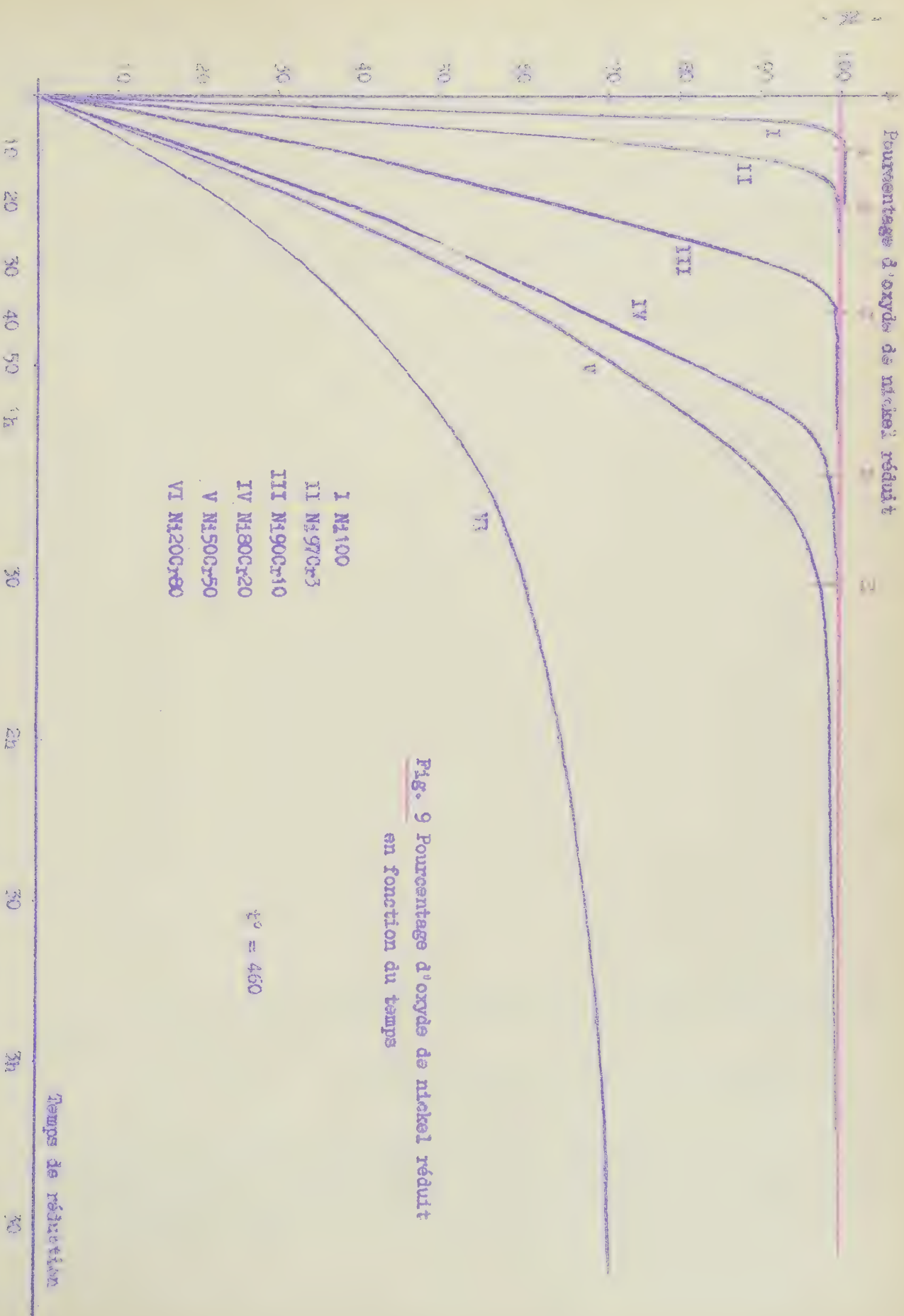


Fig. 9 Pourcentage d'oxyde de nickel réduit
en fonction du temps

pondent à des expériences qui ont toutes été réalisées en présence d'un excès d'hydrogène.

b) Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation

Nous avons étudié la variation de l'activité des catalyseurs en fonction du temps de réduction des oxydes mixtes correspondants. Les résultats obtenus, à 460°, figurent dans le tableau ci-dessous et ont été traduits par le graphique de la figure 10 page 34.

TEMPS de red.	CATALYSEURS									
	Ni97Cr3		Ni90Cr10		Ni80Cr20		Ni50Cr50		Ni20Cr80	
	Indice atteint	P	Indice atteint	P	Indice atteint	P	Indice atteint	P	Indice atteint	P
10mn	1,5312	10,2	1,5356	12,1	1,5337	12,2	1,5327	11,8	1,5312	9,1
20mn	1,5320	10,4	1,5438	20,2	1,5427	20,1	1,5397	21,1	1,5375	17,2
30mn	1,5312	10,2	1,5464	22,2	1,5514	22,2	1,5425	21,8	1,5427	20,1
40mn	1,5304	10,0	1,5477	24,2	1,5593	24,2	1,5546	24,2	1,5477	22,1
50mn	1,5300	9,8	1,5470	24,4	1,5669	24,2	1,5627	24,2	1,5523	23,4
1h	1,5294	9,5	1,5467	24,8	1,5710	24,4	1,5712	24,2	1,5568	24,2
1h30	1,5272	8,1	1,5480	25,2	1,5725	25,2	1,5908	25,2	1,5680	25,2
2h	1,5250	6,0	1,5443	27,8	1,5726	25,2	1,5950	27,2	1,5765	27,2
3h	1,5251	6,0	1,5416	25,2	1,5724	25,2	1,5947	27,2	1,5848	25,2
4h	1,5252	6,0	1,5390	25,2	1,5745	25,2	1,5950	27,2	1,5860	25,2

Dans ce tableau les rendements ρ (en pour cent de déshydrogénation) ont été déduits des indices de réfraction des produits obtenus, à l'aide de la courbe de la figure 5 page 20.

Cette étude nous permet de constater deux résultats expérimentaux très nets :

1°- L'activité catalytique maximum semble être obtenue au moment où l'oxyde de nickel des oxydes mixtes a été réduit, autant qu'il est possible de le faire à 460°. C'est pourquoi, en accord avec les résultats mentionnés au paragraphe précédent, elle est sensiblement atteinte d'autant plus vite que le catalyseur renferme moins de promoteur.

Taux de déshydrogénation

$t^{\circ} = 460^{\circ}$

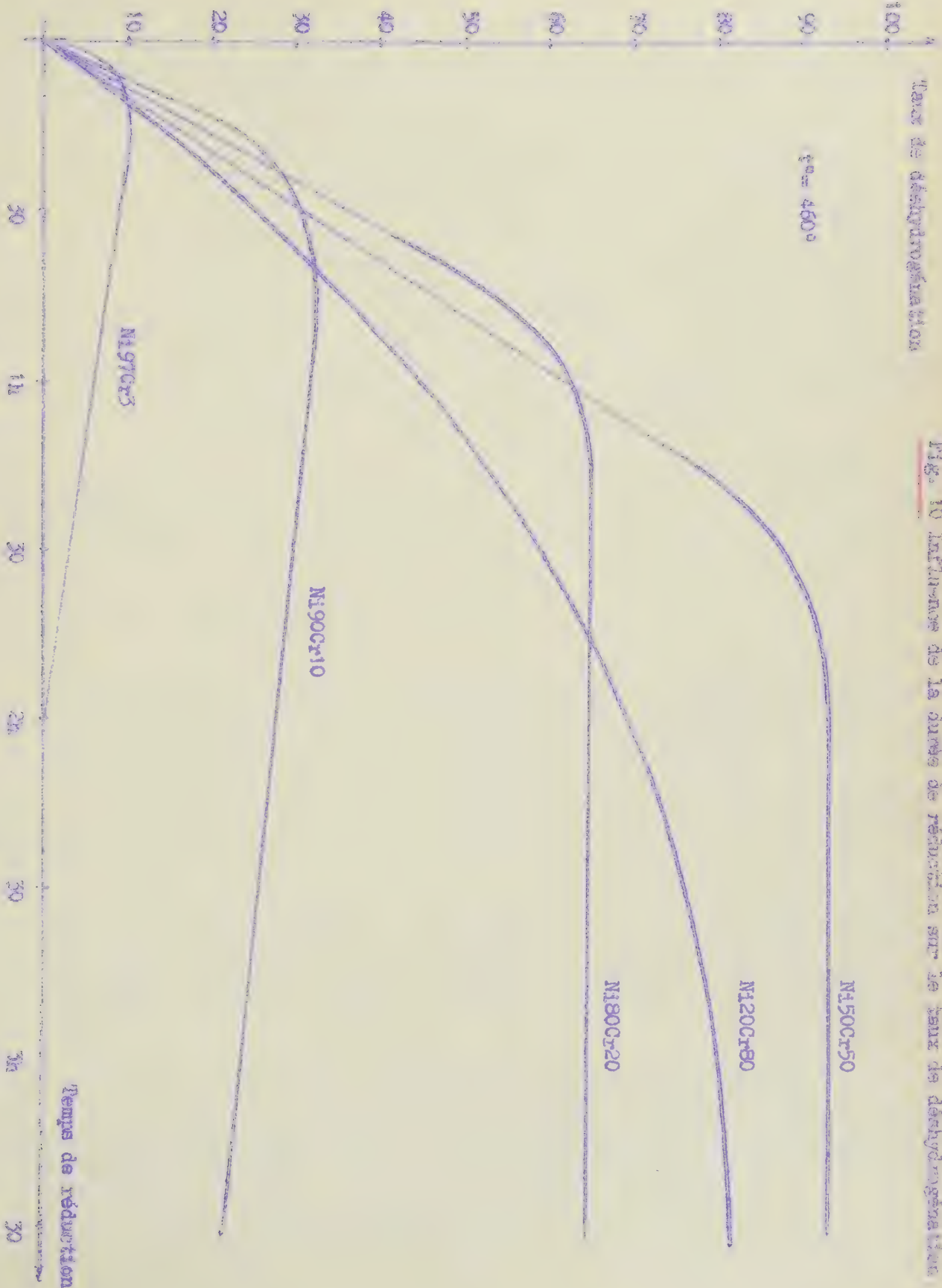


Fig. 10 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation

2°- Le maintien de cette activité maximum, lorsqu'on laisse séjourner pendant longtemps les catalyseurs à haute température, sous courant d'hydrogène, est conditionné par le pourcentage de promoteur qu'ils contiennent.

- les catalyseurs qui renferment moins de 10 pour cent de chrome voient leur activité diminuer considérablement avec la durée de réduction. C'est ainsi que l'activité du Ni_2Cr_3 , qui est maximum à 460° , après 20 minutes de réduction, s'annule après 2 heures.

Nos résultats sont en accord avec ceux de JULIARD et HERBO (42) et les étendent en quelque sorte, puisque ces auteurs signalent avoir obtenu un nickel pur totalement inactif, après 5 heures de réduction, alors qu'après 15 minutes, il présentait une activité maximum.

- les catalyseurs renfermant plus de 10 pour cent de chrome conservent au contraire, leur activité, même après plusieurs heures de réduction. Il semble donc que la résistance thermique des catalyseurs est fonction du pourcentage de promoteur qu'ils renferment.

Dans tous les cas, les courbes de la page précédente ont l'avantage d'indiquer le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir, à 460° , un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est en nous plaçant dans de telles conditions, que nous avons obtenu les résultats qui figurent dans la suite.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons tracé les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs renfermant différents pourcentages de promoteur compris entre zéro (Ni pur) et cent (Cr pur), et ceci, à des températures variant de 400° à 460° . En effet, en dessous de 400° , la déshydrogénation est pratiquement nulle et, au-dessus de 460° , le cracking devient trop important.

Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau de la page 36, ils ont été traduits par le graphique de la figure 11 page 37, où nous avons groupé les courbes obtenues à différentes températures.

Ce graphique nous montre dans quelles proportions, l'oxyde de chrome augmente l'activité du nickel. Il nous indique que la meilleure déshydrogénation que l'on peut attendre, en utilisant un catalyseur nickel-chrome, est obtenue à 460° avec le Ni à 50 pour cent de Cr. Dans ces conditions, la déshydrogénation du cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle s'effectue avec un rendement de 93,5 pour cent.

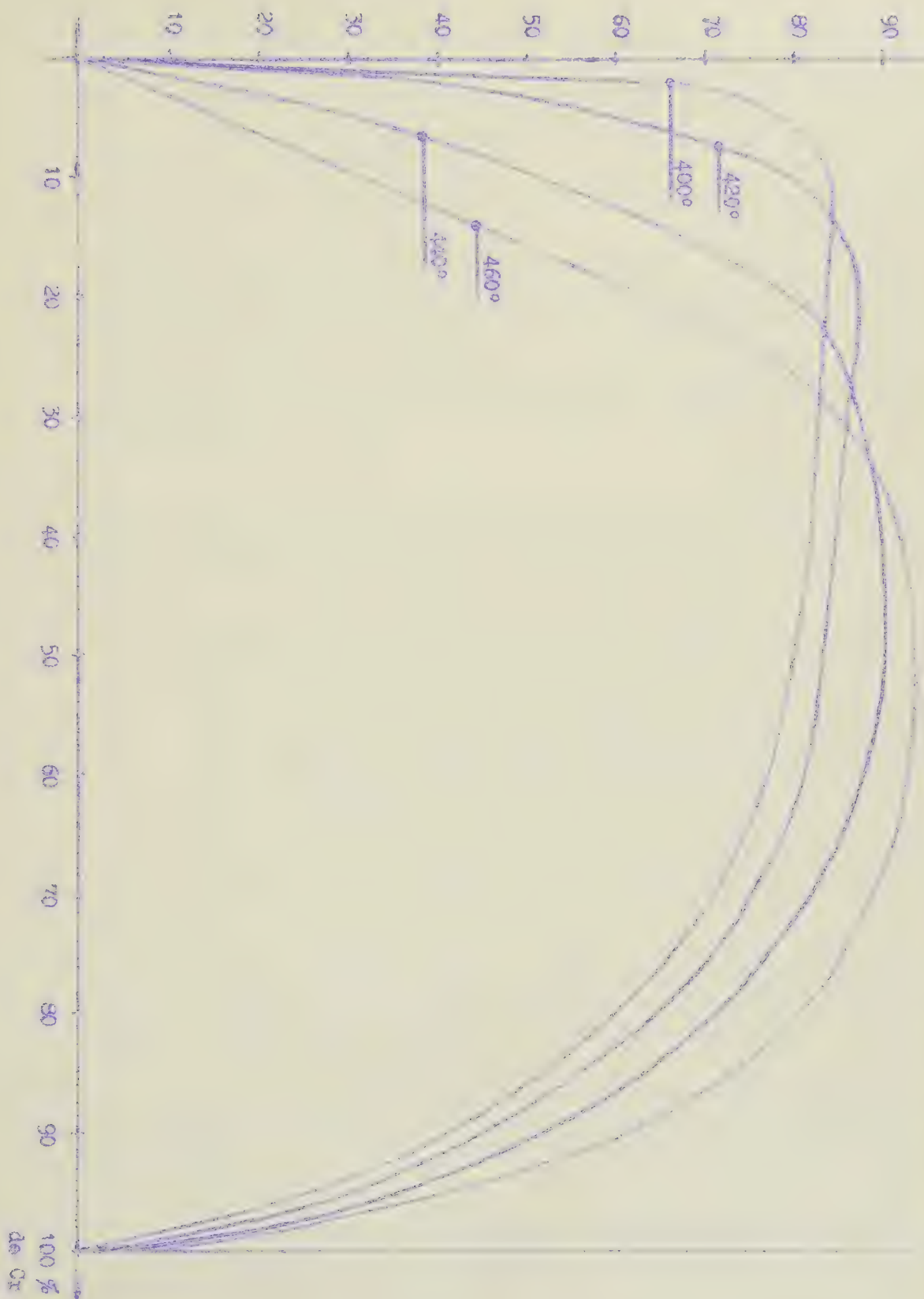
d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

La déshydrogénation du cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle étant une réaction équilibrée, le taux de déshydrogénation obtenu après 5 passages du carbure sur le catalyseur est à la fois sous la dépendance :

- de la vitesse avec laquelle on tend vers l'équilibre,
- de la position de cet équilibre,
- de l'activité du catalyseur.

TEMPERATURES								
CATALYSEURS	400°		420°		440°		460°	
	Indice atteint	P	Indice atteint	P	Indice atteint	P	Indice atteint	P
Ni100	1,5252	0	1,5250	0	1,5251	0	1,5250	0
Ni97Cr3	1,5793	72,8	1,5572	45,3	1,5424	24,5	1,5320	10,0
Ni90Cr10	1,5880	84,5	1,5838	79,2	1,5630	55,0	1,5477	32,5
Ni80Cr20	1,5876	84,0	1,5905	87,0	1,5845	80,1	1,5725	65,0
Ni60Cr40	1,5860	82,0	1,5887	85,2	1,5925	90,0	1,5941	92,1
Ni50Cr50	1,5853	80,8	1,5873	83,9	1,5926	90,0	1,5950	93,5
Ni40Cr60	1,5822	77,1	1,5857	81,2	1,5906	87,6	1,5946	92,5
Ni20Cr80	1,5685	60,0	1,5727	61,2	1,5781	72,1	1,5860	82,0
Cr100	1,5252	0	1,5251	0	1,5250	0	1,5251	0

Fig. 11 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



Toutes choses égales, d'ailleurs, pour être en accord :

1°- avec la variation classique du coefficient de vitesse de la réaction, en fonction de la température, selon la loi d'ARRHENIUS

2°- avec le déplacement de l'équilibre en fonction de la température pour une réaction endothermique

3°- avec une augmentation de l'activité catalytique en fonction de la température.

Le taux de déshydrogénation observé devrait, dans tous les cas, augmenter lorsqu'on élève la température. Or, il n'en est rien, certaines des courbes expérimentales sont effectivement croissantes, mais d'autres décroissent lorsque la température augmente.

Ces courbes sont représentées figure 12 page 39. Elles ont été tracées à l'aide des résultats mentionnés au paragraphe précédent, en relevant les différents taux de déshydrogénation obtenus avec un catalyseur donné, lorsque on élève la température.

De tels résultats pouvant s'interpréter en admettant que les taux de transformation observés dépendent surtout de l'activité catalytique et que celle-ci est susceptible de croître ou de décroître, en fonction de la température, suivant les quantités de promoteur contenues dans le catalyseur.

Les catalyseurs renfermant peu de promoteur ont leur activité maximum située à température relativement basse (400° pour Ni90Cr10) et cette activité diminue, lorsque la température s'élève.

Au contraire, les catalyseurs renfermant beaucoup de promoteur ont leur activité maximum située à température élevée (au-dessus de 460° pour Ni20Cr80) et seule, l'intervention du cracking nous contraint à nous limiter dans l'augmentation de ces températures, lors de l'emploi de tels catalyseurs.

Nous retrouvons, ici, le fait que la résistance thermique des catalyseurs est sous la dépendance du pourcentage de promoteur qu'ils renferment.

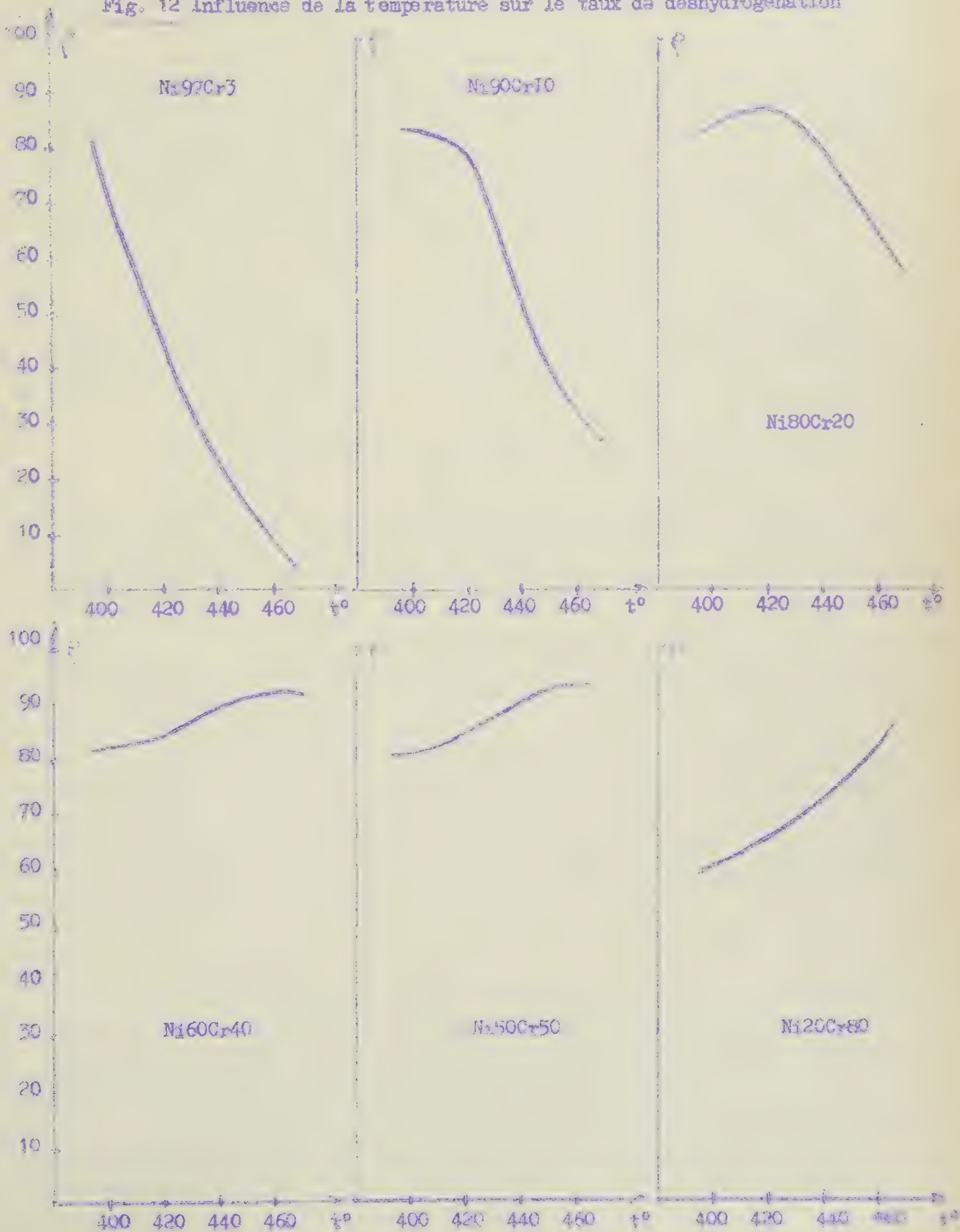
Mais lors, lorsqu'on utilise des catalyseurs pauvres en chrome, le taux de déshydrogénation diminue lorsque la température s'élève. En effet, l'augmentation de température entraîne une perte due à la destruction de l'activité du catalyseur plus grande que le gain réalisé par l'amélioration des constantes cinétique et statique de la réaction.

Au contraire, lorsqu'on utilise des catalyseurs renfermant des quantités de chrome supérieures à 50 pour cent environ, tous les facteurs sont exaltés par une augmentation de température et concourent à l'amélioration du taux de déshydrogénation.

e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

Il existe une corrélation entre l'activité catalytique à 460° et la

Fig. 12 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



vitesse de réduction des oxydes mixtes, qui nous fournissent les catalyseurs, à la même température.

Reprenons le graphique de la figure 9 page 32 et considérons les instants où l'on peut admettre que la réduction de chacun des oxydes mixtes (qui se réduisent entièrement) est sensiblement terminée. Ces instants sont respectivement représentés par les points A, B, C, D, E. Calculons alors les vitesses moyennes de réduction de ces oxydes, en pour cent d'oxyde de nickel réduit par minute; on obtient des valeurs qui sont rassemblées dans le tableau de la page 41.

Nous avons fait figurer dans ce même tableau, en regard des vitesses de réduction des oxydes, les taux de déshydrogénation atteints à 460° à l'aide des catalyseurs correspondants.

- La courbe de la figure 13 page 41 a été tracée d'après ces valeurs. Elle montre clairement que les catalyseurs dans lesquels l'oxyde de nickel est totalement réduit (catalyseurs renfermant moins de 50 pour cent de chrome) provoquent des taux de déshydrogénation d'autant plus grands que leur réduction a eu lieu à vitesse plus lente.

L'oxyde mixte dans lequel l'oxyde de nickel se réduit totalement et le plus lentement est celui qui correspond au catalyseur Ni50Cr50 et c'est ce dernier qui, à 460°, est doué de la meilleure activité.

En réduisant un oxyde mixte pauvre en chrome à des températures inférieures à 460° on peut donc espérer (en diminuant ainsi sa vitesse de réduction) améliorer l'activité du catalyseur correspondant. L'étude de la variation du taux de déshydrogénation, en fonction de la température, nous a montré le bien-fondé de cette assertion.

- Les catalyseurs dont l'oxyde de nickel est incomplètement réduit à 460° (catalyseurs renfermant plus de 50 pour cent de chrome) ont des activités du même ordre de grandeur que les précédents pour lesquels l'oxyde de nickel se réduit intégralement mais trop rapidement.

Mais on ne peut pas envisager de corrélation : activité, vitesse de réduction, pour ces mélanges. En effet, leur activité n'est pas seulement conditionnée par leur vitesse de réduction, elle est également sous la dépendance du taux de réduction qu'ils sont susceptibles d'atteindre à la température considérée. Il est permis de supposer que cette activité serait améliorée, en utilisant ces catalyseurs à température plus élevée, ce qui conduirait, sans doute, à leur réduction complète. Malheureusement, le cracking nous empêche d'envisager l'utilisation de telles conditions.

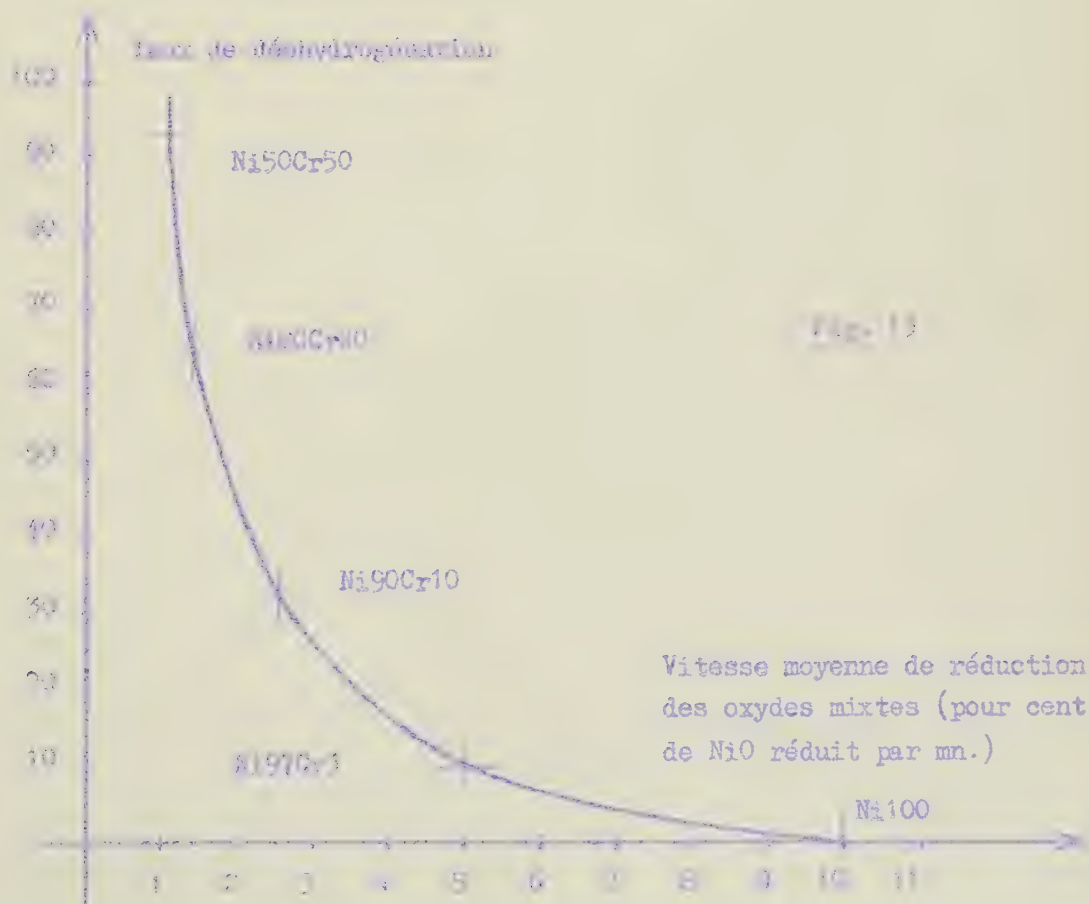
f) Conclusion

L'activité déshydrogénante du nickel et sa stabilité thermique sont augmentées par l'oxyde de chrome dans de notables proportions.

Ce promoteur diminue beaucoup la vitesse de réduction de l'oxyde de nickel; à 460°, seuls les oxydes mixtes NiO-Cr₂O₃ renfermant moins de 50 pour cent de chrome se réduisent totalement à l'état de Ni-Cr₂O₃.

Suivant leur teneur en promoteur, c'est-à-dire suivant leur stabilité thermique, les activités des catalyseurs nickel-chrome sont susceptibles de croître ou de décroître en fonction de la température. Ceci met dans l'obligation de

Catalyseur	Vitesse moyenne de réduction	Taux de déshydrogénation
Ni100	$100/10 = 10 \%$ par mm	0 %
Ni9/Cr3	$100/20 = 5 \%$ par mm	10,6 %
Ni90Cr10	$100/40 = 2,5 \%$ par mm	32,3 %
Ni80Cr20	$100/70 = 1,4 \%$ par mm	69,6 %
Ni50Cr50	$100/90 = 1,1 \%$ par mm	93,5 %



les utiliser dans des conditions très précises si l'on veut bénéficier de leurs meilleures activités.

A 460°, le meilleur taux de déshydrogénation est obtenu avec le catalyseur Ni50Cr50, qui permet de déshydrogéner le cyclohexyl toluène en méthyl diphényle avec un rendement de 93,5 pour cent.

2°) CATALYSEUR Ni-Al

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Les catalyseurs mixtes nickel-aluminium provoquent un cracking moins important que les catalyseurs mixtes nickel-chrome. Il est possible de les utiliser pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène jusqu'à 480°, sans que le cracking dépasse 10 pour cent. Nous avons comparé à cette température la réduction de l'oxyde de nickel pur, à celle des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages d'alumine.

Les résultats obtenus sont traduits par le graphique de la figure 14 page 44 où nous avons fait figurer, en plus des courbes expérimentales, les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction complète de l'oxyde de nickel dans les mélanges $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$.

Afin de pouvoir analyser ces résultats avec commodité, nous avons calculé en partant des quantités d'hydrogène consommées, les pourcentages d'oxyde de nickel des différents oxydes mixtes, réduits en fonction du temps. Ces pourcentages nous ont permis de tracer les courbes de la figure 15 page 45. Ces courbes montrent nettement que, à 480° :

- d'une part, la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue lorsque leur teneur en alumine augmente.
- d'autre part, l'oxyde de nickel est complètement réduit dans les oxydes mixtes renfermant jusqu'à 90 pour cent d'alumine, tandis qu'il l'est incomplètement dans les mélanges plus riches en promoteur.

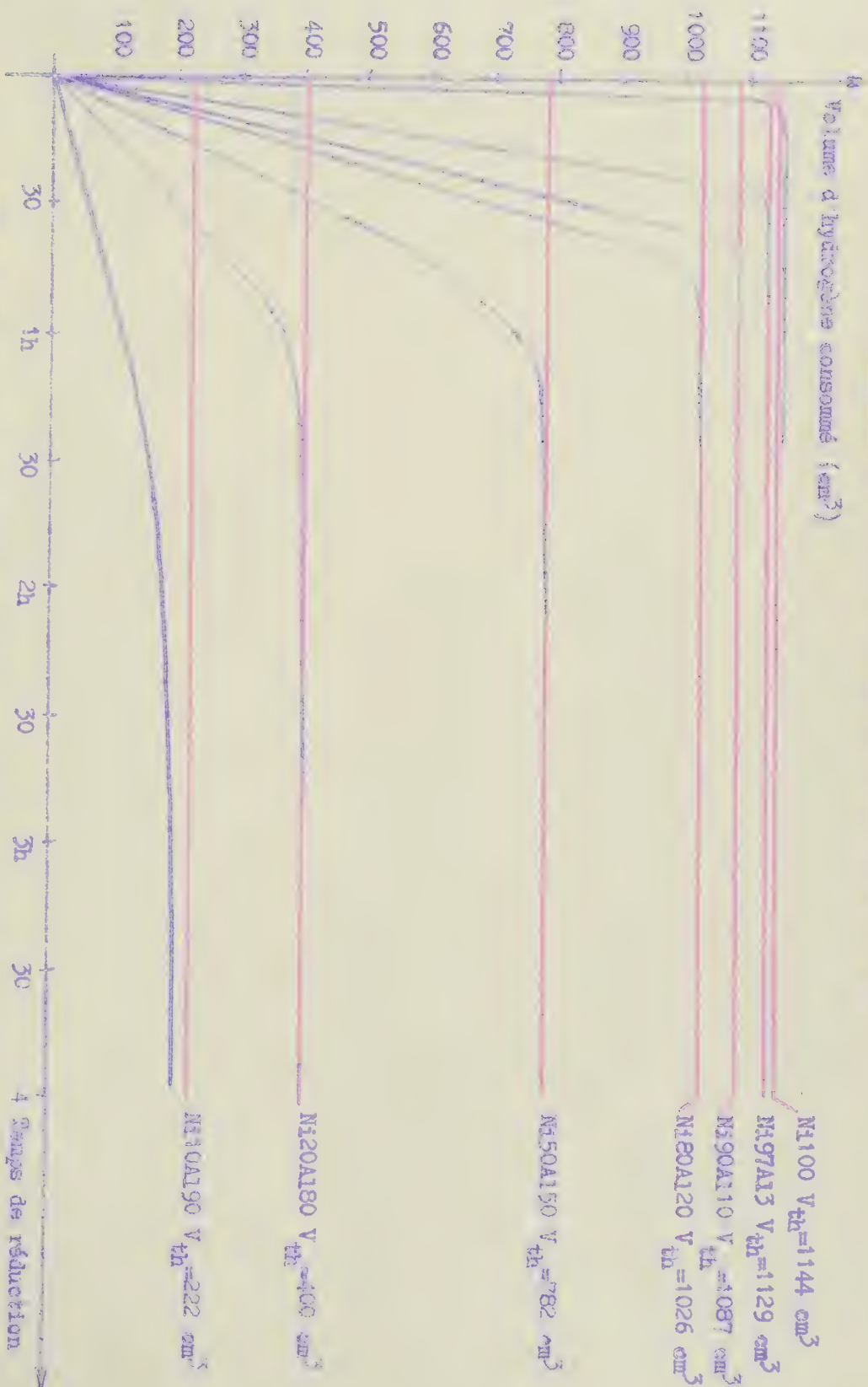
b) Influence de la durée de réduction sur l'activité catalytique

Les résultats de l'étude de la variation du taux de déshydrogénation en fonction de la durée de réduction des oxydes mixtes nous ont permis de tracer les courbes de la figure 16 page 46. Ces courbes tendaient vers deux résultats expérimentaux distincts.

1°- L'activité catalytique maximum est sensiblement obtenue, au moment où la réduction de l'oxyde de nickel d'un oxyde mixte a été poussée à son terme. Cette activité maximum est atteinte d'autant plus rapidement que le catalyseur est moins riche en alumine, et ce fait s'explique étant donné les résultats du paragraphe précédent.

2°- Lorsqu'on prolonge la réduction des catalyseurs pauvres en alumine, l'activité maximum diminue quelque peu, tandis que celle des catalyseurs riches en alumine demeure inchangée, même en les maintenant pendant plusieurs heures, à 480°, sous courant d'hydrogène.

Il semble donc que l'alumine augmente encore plus la résistance thermique du nickel que l'oxyde de chrome, car les composés Ni-Al sont moins sensibles aux séjours à haute température que les composés Ni-Cr.

Fig. 14 Réduction des oxydes mixtes Ni-Al à $t^{\circ} = 480^{\circ}$ 

Remarque : Nous rappelons que toutes nos mesures de réduction sont relatives à des quantités d'oxydes mixtes correspondant à 7 grammes d'éléments métalliques (voir page 21).

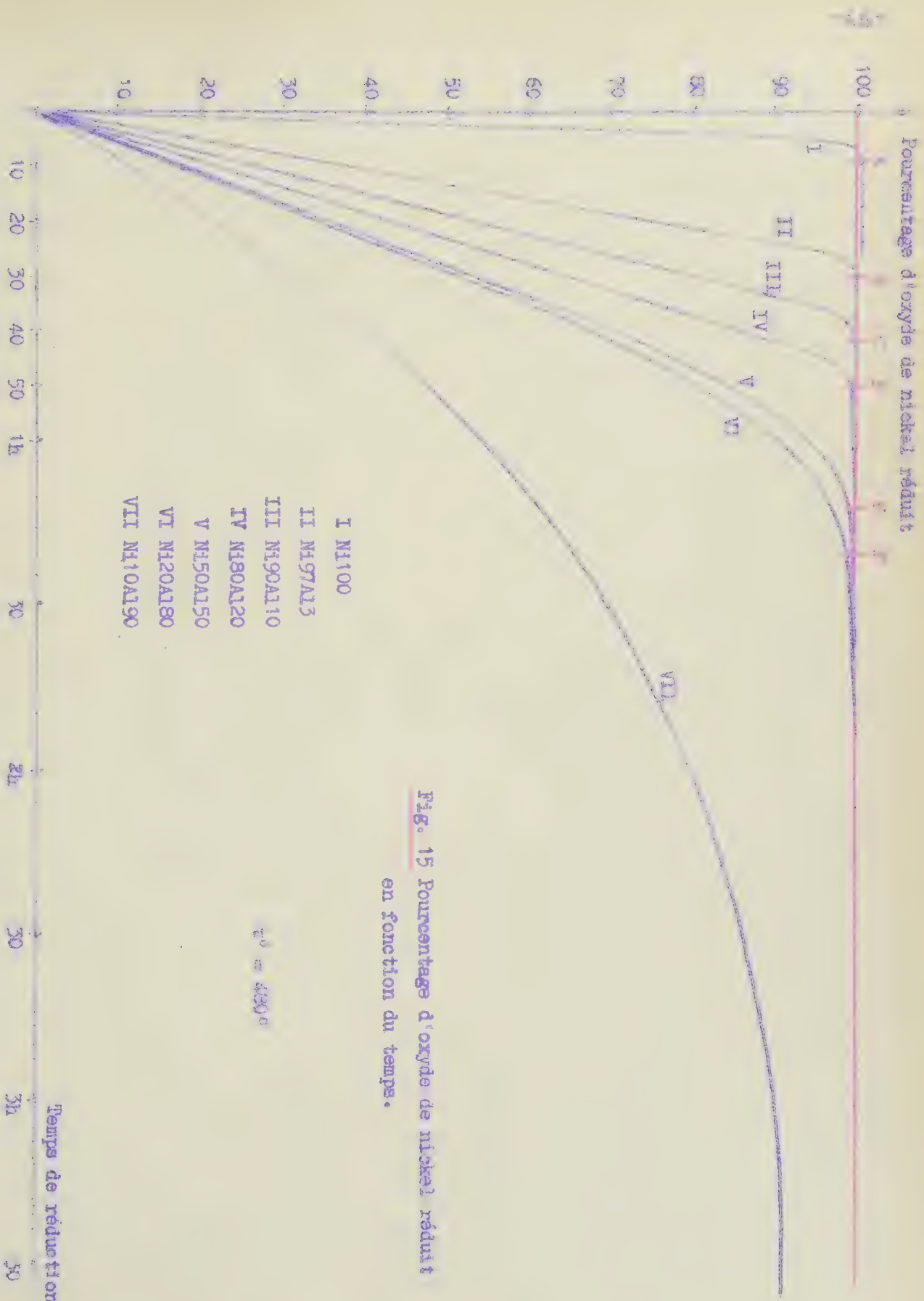
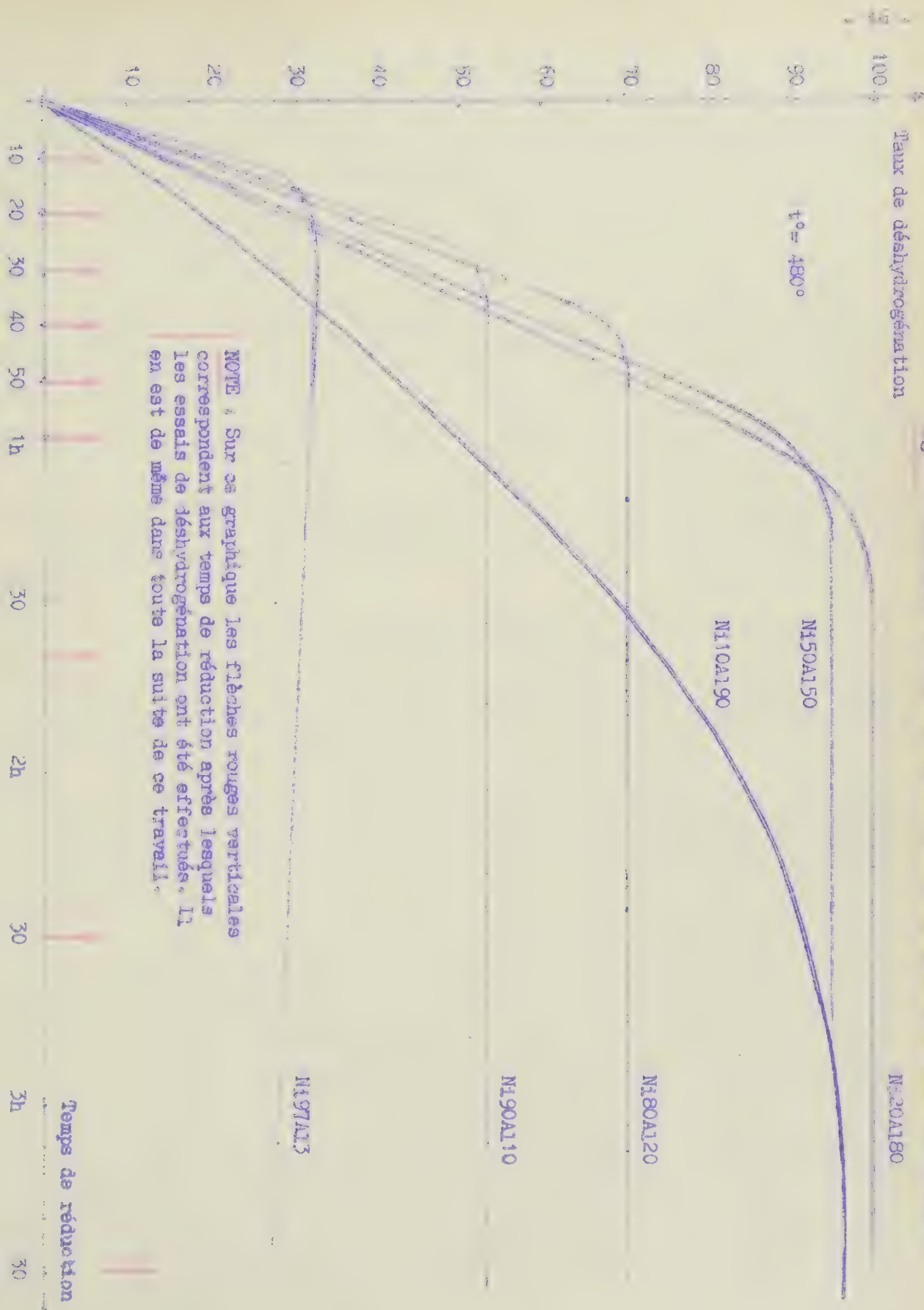


Fig. 15 Pourcentage d'oxyde de nickel réduit en fonction du temps.

Fig. 16 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation



Enfin, les courbes de la figure 16 indiquent, dans tous les cas, le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir à 480°, un catalyseur doué de sa meilleure activité. Nous avons effectué toutes les mesures, qui figurent dans la suite, en nous plaçant dans de telles conditions.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons tracé les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs renfermant différents pourcentages de promoteur compris entre zéro (Ni pur) et cent (Al pur) et ceci, à des températures variant de 400 à 480°. En effet, en dessous de 400°, la déshydrogénation ne se produit pratiquement pas et, au-dessus de 480°, le cracking devient trop important.

Les résultats expérimentaux sont traduits par le graphique de la figure 17 page 48, où nous avons groupé les courbes relatives à différentes températures.

Ce graphique montre dans quelles proportions l'alumine augmente l'activité du nickel. Il nous indique qu'il est possible d'obtenir un taux de déshydrogénation de 100 pour cent en utilisant à 480° un catalyseur nickel-aluminium renfermant 80 pour cent d'aluminium.

d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Comme dans le cas des catalyseurs nickel-chrome, il suffit, pour chiffrer cette influence, de reprendre les résultats mentionnés au paragraphe précédent en relevant les différents taux de déshydrogénation obtenus, avec un catalyseur donné, lorsque la température s'élève.

On obtient alors les courbes de la figure 18 page 49.

Pour interpréter de telles courbes, il faut admettre que le taux de déshydrogénation dépend fondamentalement de l'activité catalytique et que celle-ci passe par un maximum en fonction de la température. Ce maximum est d'autant plus grand et situé à température plus élevée que le catalyseur est plus riche en promoteur.

- Activité maximum à 430° pour le Ni90Al10, correspondant à un taux de déshydrogénation de 58 pour cent.
- Activité maximum à 460° pour le Ni50Al50, correspondant à un taux de déshydrogénation de 95,5 pour cent.
- Activité maximum au-dessus de 480° pour le Ni10Al90.

Ces résultats sont en accord avec le fait que la résistance thermique des catalyseurs augmente avec leur teneur en promoteur.

Dès lors, bien qu'une augmentation de température soit favorable à la déshydrogénation, on s'explique pourquoi on obtient des taux de transformation qui passent par des maxima en fonction de la température.

e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes.

Fig. 17 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

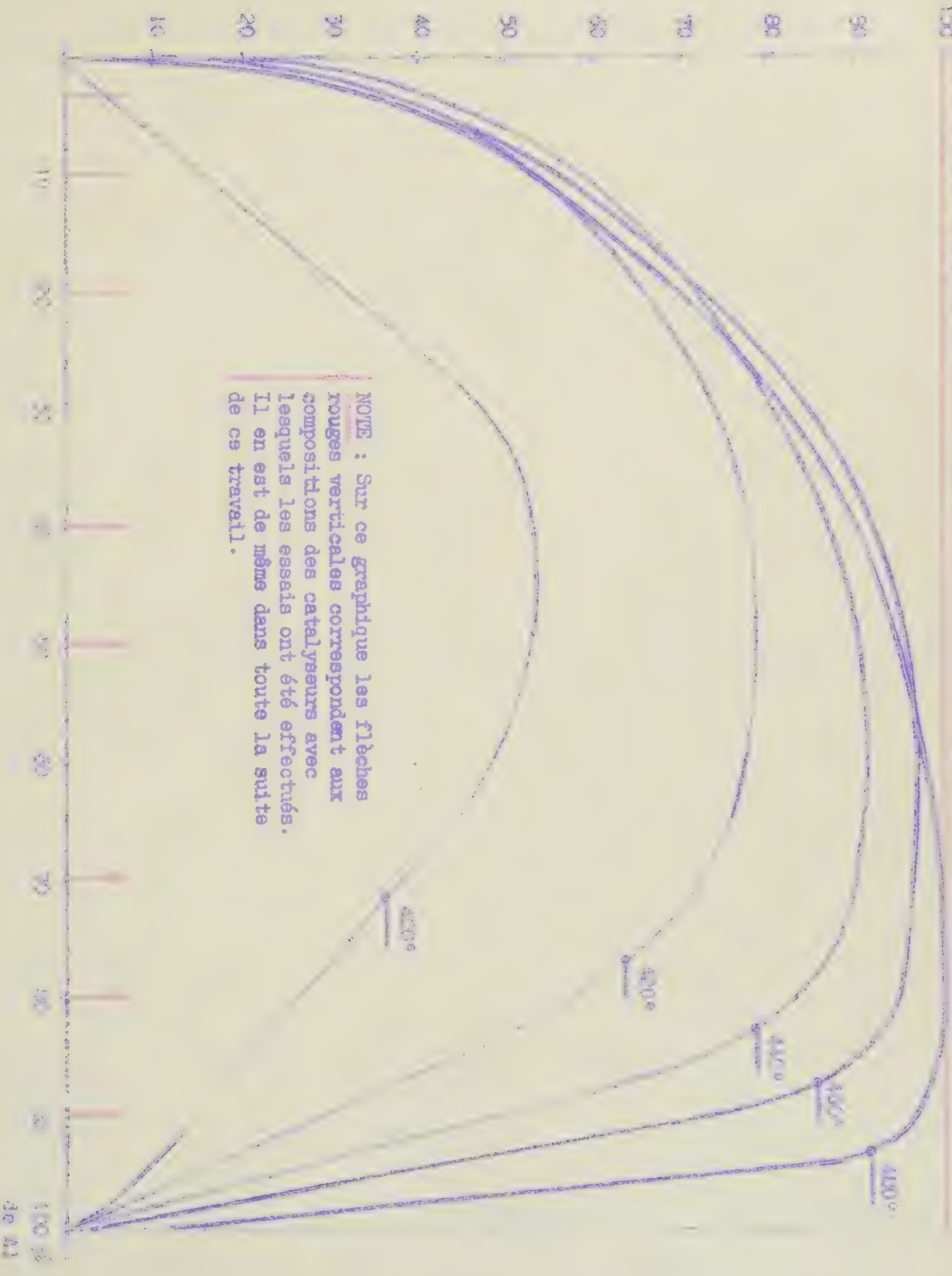
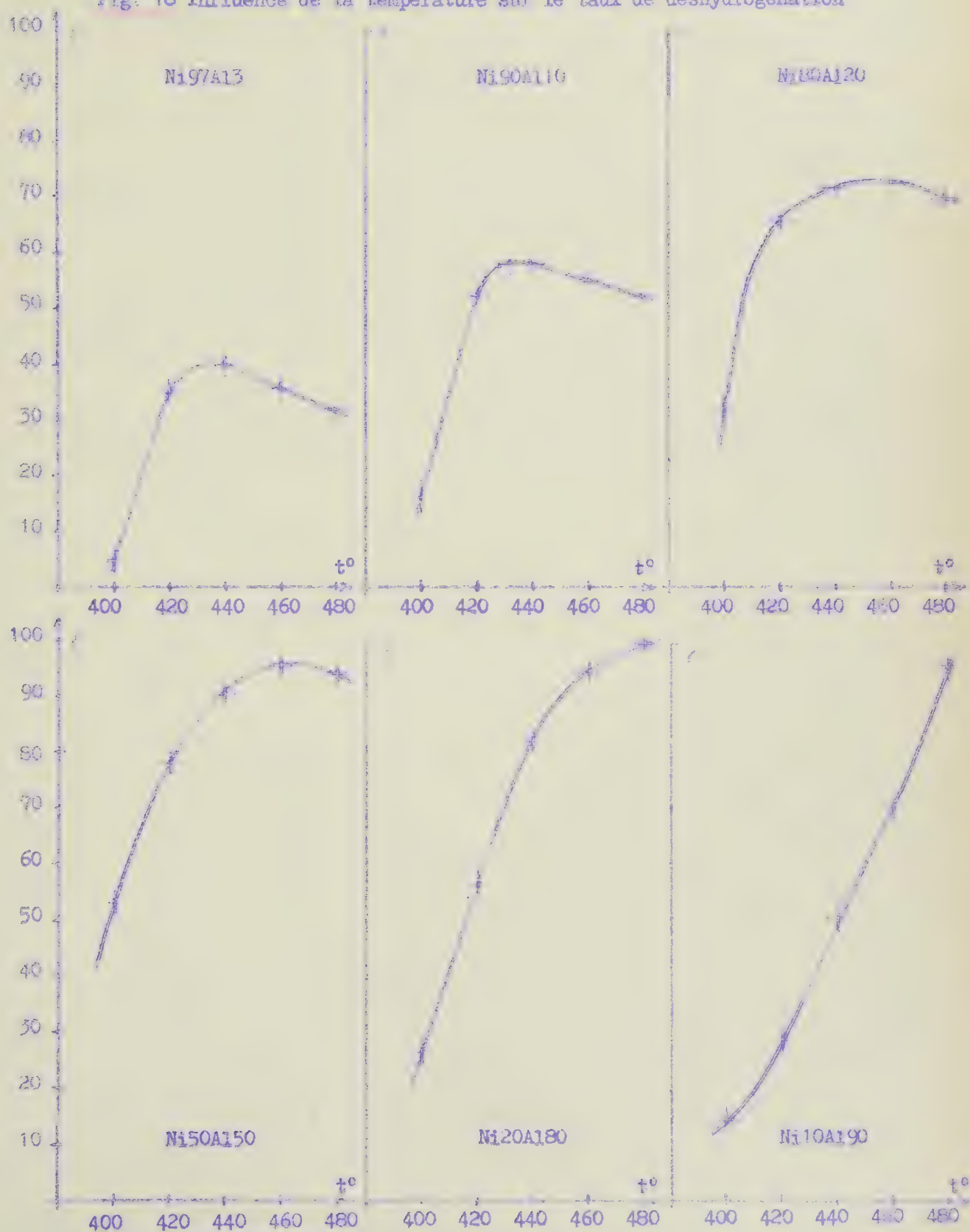


Fig. 18 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



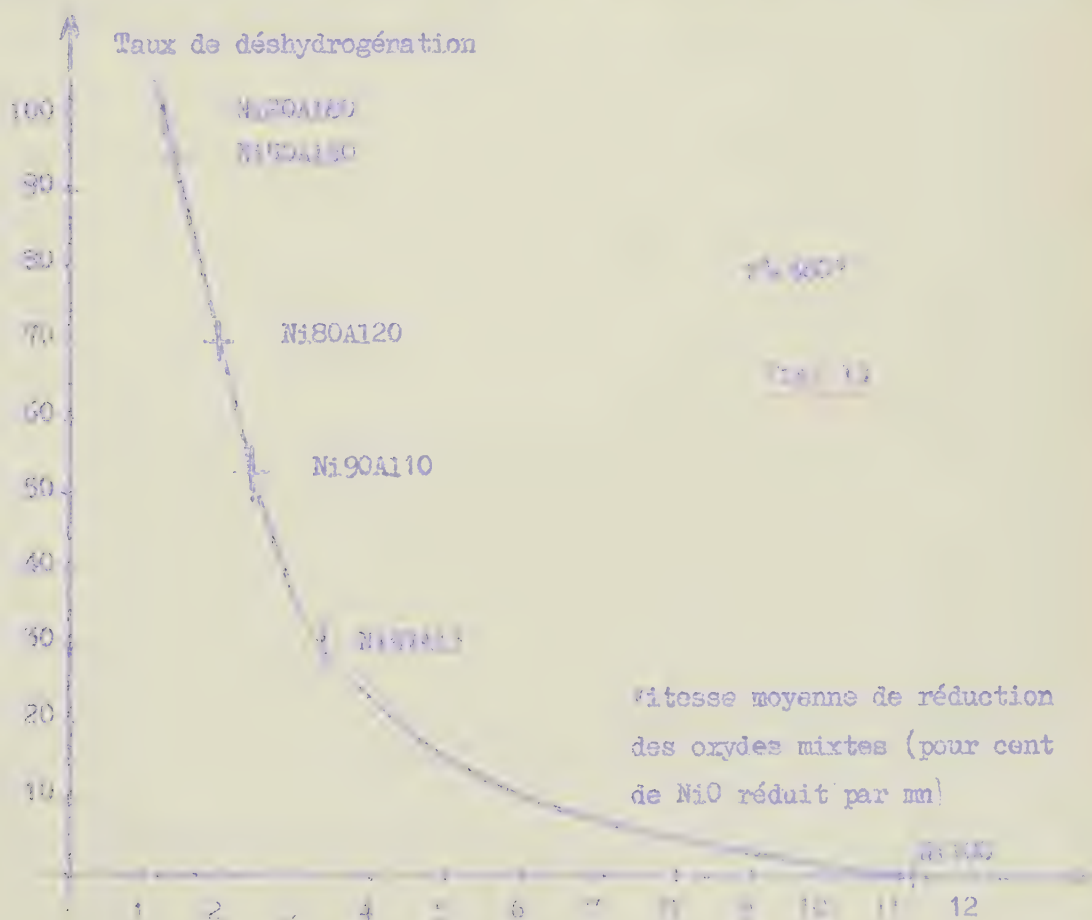
Pour mettre en évidence la corrélation qui existe entre l'activité catalytique à 450° et la vitesse de réduction des oxydes mixtes on nous fournissent les catalyseurs à la plus température, nous avons procédé comme nous l'avons fait à propos des alliages nickel-chrome.

Nous avons ainsi obtenu la courbe de la figure 19 ci-dessous.

Cette courbe permet de constater nettement, que les catalyseurs, renfermant plus de 80 pour cent d'aluminium et qui passent quantitativement à l'état de Ni-Al₂O₃ à 450°, ont des activités d'autant plus grandes que les vitesses de réduction des oxydes mixtes correspondants sont plus faibles.

Les catalyseurs renfermant plus de 80 pour cent d'aluminium qui se réduisent très lentement sans inopérablement à 450° se voient par la courbe de la figure 19. En effet, leur activité dépend à la fois de la vitesse de réduction et du taux de réduction qu'ils atteignent.

A une température donnée, l'activité catalytique augmente avec le pourcentage en alumine (tant que l'oxyde de nickel se réduit catalytiquement) parce qu'il en résulte une réduction de plus en plus lente des oxydes mixtes, mais si la quantité d'oxyde oxydant assez grande pour que la réduction de l'oxyde de nickel n'



ait lieu que partiellement, l'activité décroît.

f) Conclusion

L'alumine est un excellent promoteur pour le nickel, elle augmente sa stabilité thermique et son activité catalytique dans des proportions très importantes.

La vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ est très inférieure à celle de l'oxyde de nickel pur.

A 480° : - les mélanges $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ renfermant moins de 80 pour cent de promoteur se réduisent quantitativement à l'état de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ et l'activité des catalyseurs correspondants passe par un maximum en fonction de la température

- dans les mélanges plus riches en alumine, l'oxyde de nickel n'est que partiellement réduit, et l'activité des catalyseurs correspondants croît avec la température. Seule l'intervention du cracking nous contraint à ne pas utiliser ces agents catalytiques au-dessus de 480° .

Dans ces conditions, la meilleure déshydrogénation est obtenue à 480° avec le catalyseur $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ qui permet de passer du cyclohexyl toluène au méthyl diphenyle avec un rendement de 100 pour cent. Aussi, considérons-nous les catalyseurs nickel-aluminium comme de meilleurs agents déshydrogénants que les catalyseurs nickel-chrome communément utilisés.

3°) CATALYSEUR Ni-V

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Comme les catalyseurs nickel-aluminium, il est possible d'utiliser les catalyseurs nickel-vanadium jusque 480° pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène, sans que le cracking dépasse 10 pour cent. Aussi, avons-nous comparé à cette température, la réduction de l'oxyde de nickel pur à celles des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages d'anhydride vanadique.

Les résultats obtenus diffèrent de ceux que nous avons exposés précédemment. En effet, avec l'anhydride vanadique, nous avons affaire, pour la première fois, à un promoteur qui n'est pas totalement irréductible. Nous avons constaté, comme le signale la littérature chimique, que l'anhydride V_2O_5 est susceptible de se réduire à l'état de V_2O_4 , par action de l'hydrogène, aux environs de 500° .

Le graphique de la figure 20 page 53 groupe les courbes traduisant les résultats obtenus. Outre ces courbes expérimentales, nous avons fait figurer sur ce graphique les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène, pour la réduction simultanée de NiO en Ni et de V_2O_5 en V_2O_4 .

Comme nous l'avons fait pour les catalyseurs précédents, nous avons calculé en fonction des quantités d'hydrogène consommées, les pourcentages d'oxydes réductibles, des différents oxydes mixtes, réduits en fonction du temps. Ces pourcentages nous ont permis de tracer les courbes de la figure 21 page 54.

Ces courbes nous montrent que seuls les oxydes mixtes renfermant moins de 90 pour cent de vanadium sont complètement réduits à l'état de $Ni-V_2O_4$ à 480° . De plus, elles nous indiquent qu'à cette température, l'anhydride vanadique pur est également réduit à l'état de V_2O_4 . Il semble donc logique d'admettre que dans les oxydes mixtes renfermant plus de 90 pour cent de vanadium et qui n'atteignent pas un taux de réduction de 100 pour cent, c'est l'oxyde de nickel qui est incomplètement réduit.

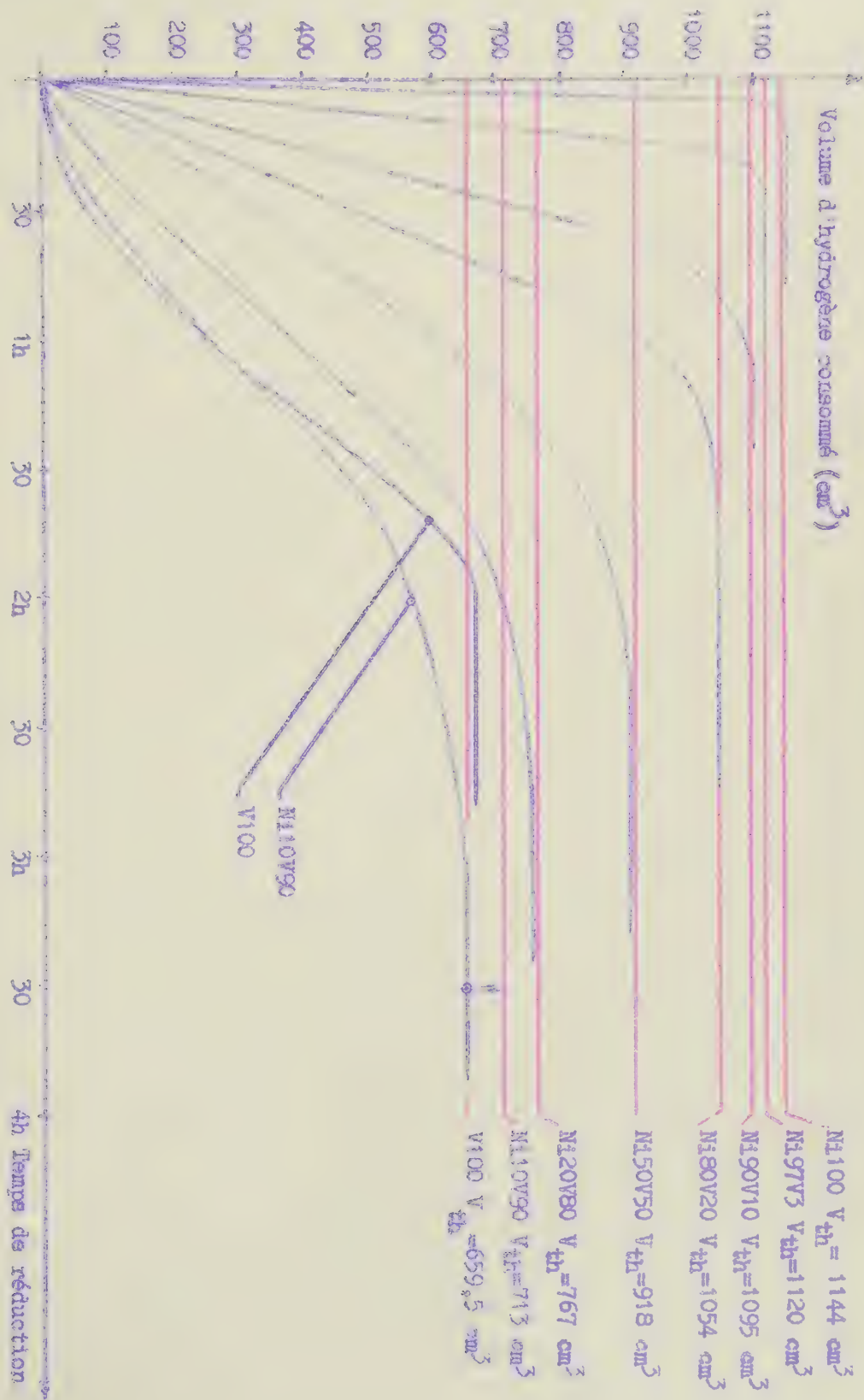
Quoi qu'il en soit, à 480° :

- la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue d'autant plus que leur teneur en promoteur augmente
- Et, comme le signale TIKHONOV (43), la vitesse de réduction de l'anhydride vanadique renfermant de petites quantités d'oxyde de nickel est inférieure à celle de l'anhydride vanadique pur.

b) Influence de la durée de réduction sur l'activité catalytique

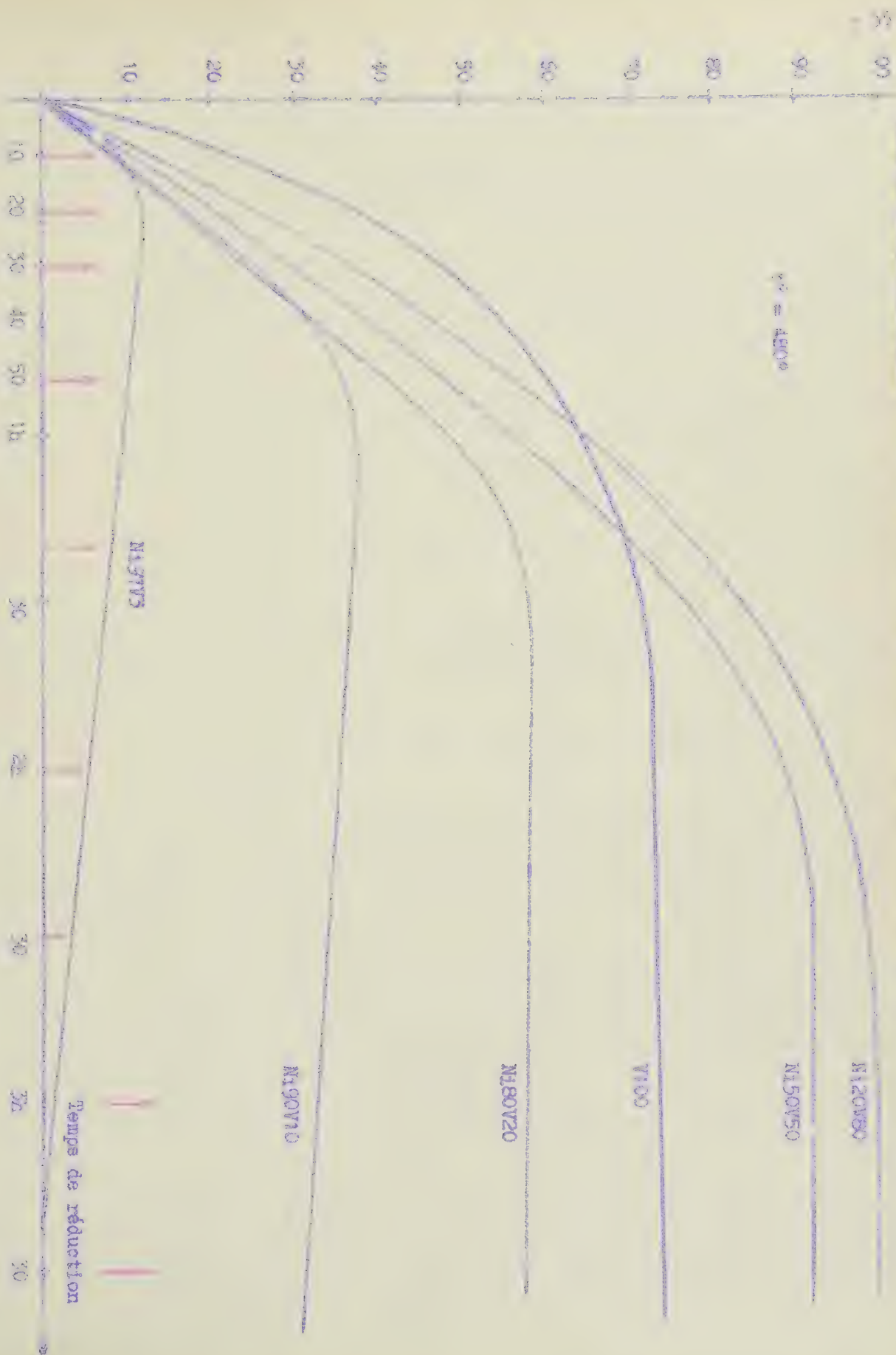
Nous avons étudié la variation du taux de déshydrogénation en fonction de la durée de réduction des oxydes mixtes. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes de la figure 22 page 55.

Fig. 20 Réduction des oxydes mixtes Ni-V à $t^{\circ} = 480^{\circ}$



Temps de déshydratation

Fig. 22 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydratation



Ces courbes nous permettent de conclure, en accord avec les résultats du paragraphe précédent, que l'activité maximum est obtenue d'autant plus vite que le catalyseur renferme moins d'anhydride vanadique. Comme nous l'avons précisé, pour les catalyseurs étudiés précédemment, nous constatons à nouveau, en effet, que l'activité maximum est généralement atteinte au moment où la réduction des oxydes initiaux a été poussée aussi loin qu'il est possible de la faire à 480°.

Les courbes de la figure 22 font en outre ressortir une diminution d'activité importante des catalyseurs Ni-V renfermant peu de vanadium, lorsqu'on les laisse séjourner pendant un temps prolongé à haute température. De ce point de vue, le vanadium stabilise le nickel un peu mieux que le chrome, mais moins bien que l'aluminium.

- le #197V3, qui a son activité maximum après 20 minutes de réduction, voit celle-ci s'annuler, si on le réduit pendant 3h 20.
- les catalyseurs #190V10 et #180V20 sont encore légèrement sensibles à un temps de réduction trop long
- Et il faut atteindre des pourcentages de vanadium de 50 pour cent et plus pour que les catalyseurs conservent leur activité même après plusieurs heures de réduction.

Enfin, cet ensemble de courbes indique le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir à 480° un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est en nous plaçant dans de telles conditions que nous avons effectué toutes les mesures qui figurent dans la suite.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons tracé les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs renfermant différents pourcentages de promoteur compris entre zéro (Ni pur) et cent (V pur), ceci à des températures comprises entre 400 et 480°. Au-dessus de 480°, le cracking augmente très vite, aussi n'est-il pas possible de dépasser cette température.

Le graphique de la figure 23 page 57, sur lequel nous avons groupé les courbes relatives aux différentes températures, traduit nos résultats expérimentaux. Il indique dans quelles proportions l'anhydride vanadique augmente l'activité du nickel. Nous pouvons constater qu'il est possible d'obtenir un taux de déshydrogénation de 100 pour cent, en utilisant à 480° un catalyseur nickel vanadium renfermant 80 pour cent de vanadium.

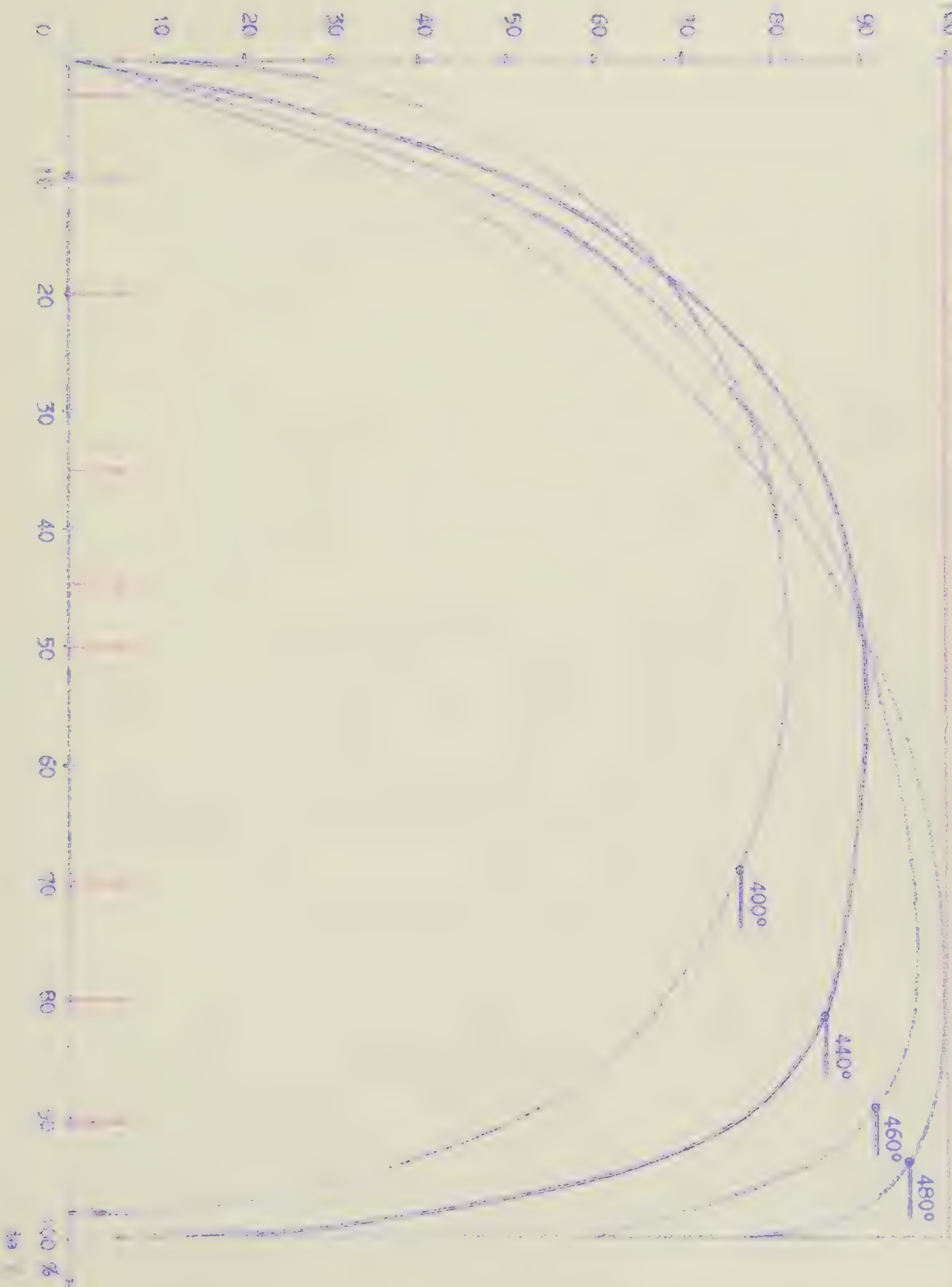
Nous voyons, de plus, que l'anhydride vanadique qui, à 480°, se réduit à l'état de V_2O_4 permet d'atteindre un rendement de déshydrogénation de 75 pour cent.

REMARQUE concernant l'activité de l'anhydride vanadique

Nous avons effectué des essais de réduction de cet anhydride à des températures inférieures à 480°. Ces essais nous ont permis de constater que la réduction est nulle à température inférieure à 450° et pratiquement

Taux de déshydrogénation

Fig. 23 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



ment négligeable de 450 à 470°.

Cependant, l'anhydride vanadique est doué d'une certaine activité déshydrogénante, dès 440°. Il semble que cette activité puisse être attribuée à une oxydo-réduction entre l'anhydride et le carbure traité; l'anhydride se réduisant en oxydant le carbure (plus précisément en le déshydrogénant). En effet :

- A température inférieure à 450°, nous avons toujours obtenu des produits de déshydrogénation souillés d'eau, ce qui peut être l'indice d'une réaction particulière du type



- De même, à 480°, quand on utilise des catalyseurs mixtes Ni-V renfermant plus de 80 pour cent de vanadium, en ne les réduisant que quelques minutes, on obtient des produits de déshydrogénation souillés d'eau. La courbe de la figure 22 page 55 traduit d'ailleurs, pour ces catalyseurs, des activités plus importantes que celles auxquelles on pourrait normalement s'attendre, après des temps de réduction très courts.

d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Nous avons obtenu les courbes qui traduisent cette influence et qui sont groupées figure 24 page 59, en reprenant les résultats mentionnés au paragraphe précédent, comme nous l'avons fait pour les catalyseurs Ni-Cr et Ni-Al.

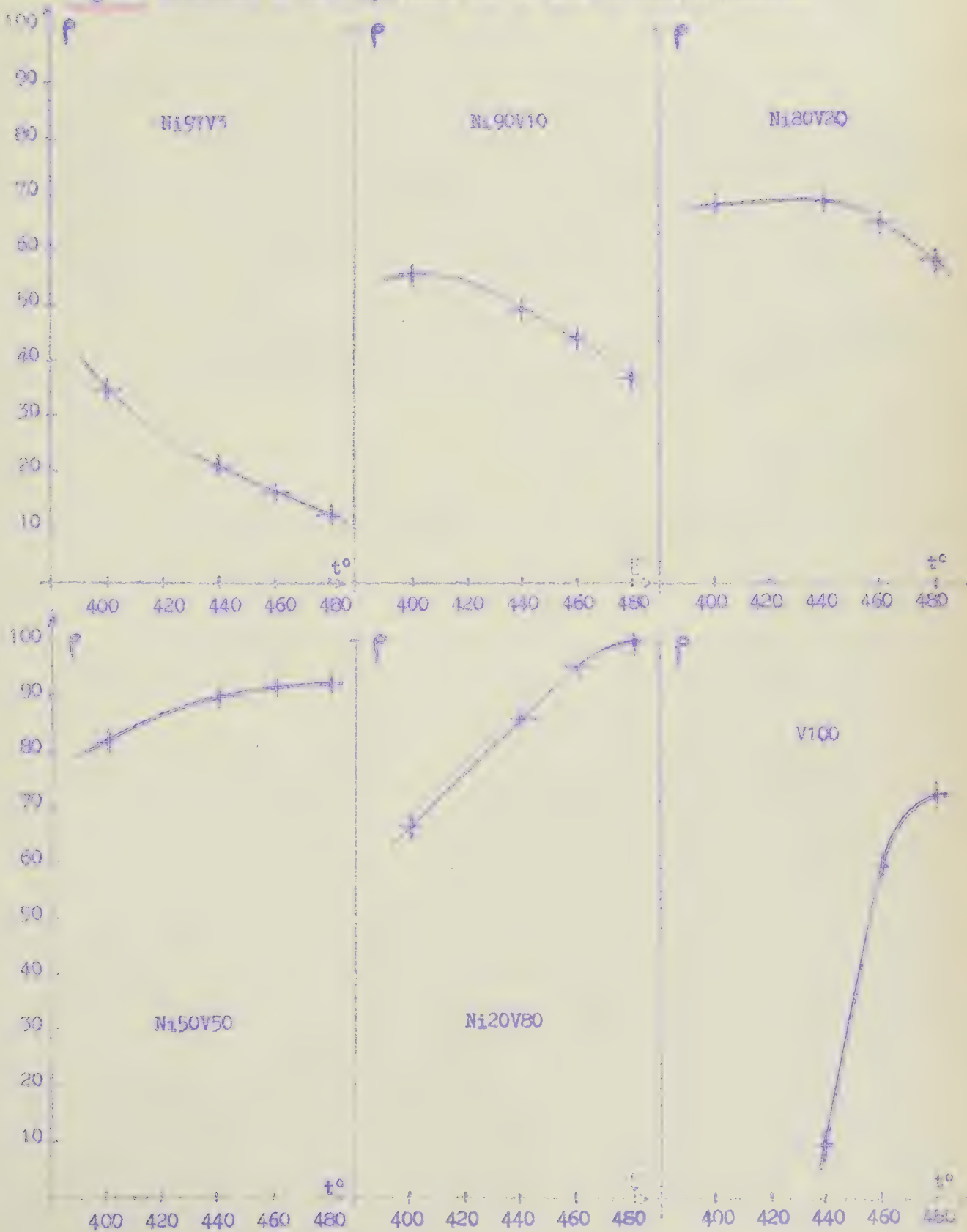
Pour interpréter de telles courbes, il faut admettre, ici encore, que le taux de déshydrogénation dépend surtout de l'activité catalytique et que celle-ci passe par un maximum, en fonction de la température. Maximum qui est d'autant plus grand et situé à température plus élevée que le catalyseur renferme plus de promoteur.

- Activité maximum à 420° pour le Ni90V10 correspondant à un rendement de 56 pour cent
- Activité maximum à 480° pour le Ni20V80 correspondant à un rendement de 100 pour cent.

Remarquons que la résistance thermique des catalyseurs augmente donc avec le pourcentage d'anhydride vanadique qu'ils renferment. On retrouve ici une stabilisation du nickel vis-à-vis de la chaleur analogue à celles obtenues à l'aide de l'alumine ou de l'oxyde de chrome.

Le taux de déshydrogénation obtenu dépend fondamentalement de l'activité catalytique. Celle-ci passe par un maximum en fonction de la température. Dès lors, bien qu'une augmentation de température soit favorable à la déshydrogénation, les rendements passent par des maxima, lorsque la température s'élève.

Fig. 24 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



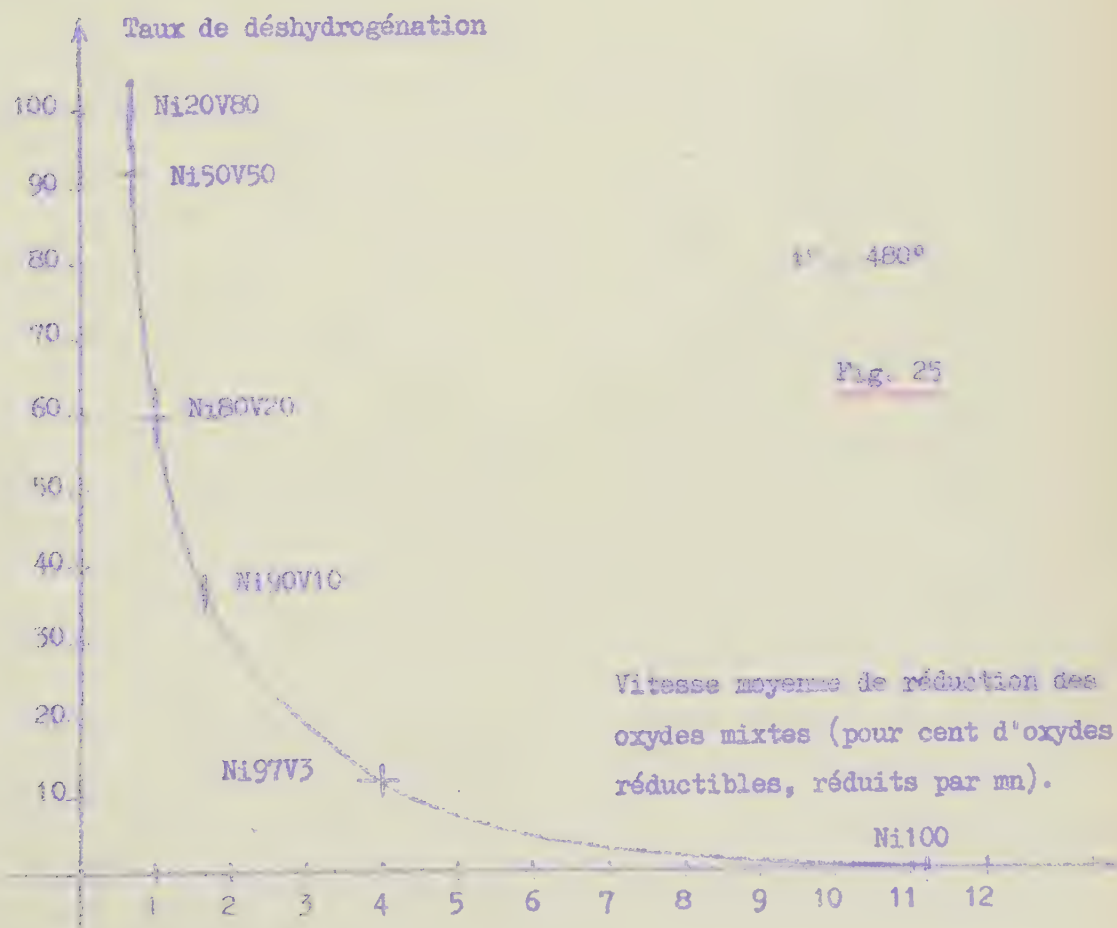
e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

- Catalyseurs renfermant moins de 80 pour cent de vanadium :

Ces agents catalytiques correspondant à des oxydes mixtes $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ qui à 480° passent quantitativement à l'état de $\text{Ni-V}_2\text{O}_4$. Ils nous ont permis (en procédant comme nous l'avons indiqué à propos des catalyseurs Ni-Cr) de tracer la courbe de la figure 25 ci-dessous. Cette courbe nous montre, une fois encore, que le taux de déshydrogénation obtenu à l'aide d'un catalyseur à température donnée, est d'autant plus grand que la réduction de l'oxyde mixte qui a fourni ce catalyseur a eu lieu à vitesse plus faible.

- Catalyseurs renfermant plus de 80 pour cent de vanadium :

Ces catalyseurs ne se réduisent que partiellement à l'état de $\text{Ni-V}_2\text{O}_4$ et leurs activités dépendent, à la fois, des taux de réduction des oxydes mixtes qui les engendrent et des vitesses avec lesquelles ils sont atteints.



f) Conclusion

Bien que l'anhydride vanadique ne soit pas véritablement irréductible, il est possible d'augmenter considérablement l'activité du nickel à l'aide de ce promoteur.

Les oxydes mixtes nickel-vanadium ont une vitesse moyenne de réduction très inférieure à celle de l'oxyde de nickel pur. Leur réduction est d'ailleurs d'autant plus lente qu'ils sont plus riches en promoteur et, à 450°, les mélanges contenant plus de 80 pour cent de vanadium ne se réduisent que partiellement à l'état de $\text{Ni-V}_2\text{O}_4$.

Pour les mêmes raisons que dans le cas des mélanges nickel-chrome et nickel-aluminium, les taux de déshydrogénation observés passent par un maximum en fonction de la température.

La meilleure déshydrogénation est obtenue à 450° avec le catalyseur $\text{Ni}_2\text{OV}_2\text{O}_5$ qui permet de passer du cyclohexyl toluène au méthyl diprécyle avec un rendement de 100 pour cent. Pour le nickel le vanadium est donc un excellent promoteur de valeur comparable à celle de l'aluminium.

De plus, l'anhydride vanadique pur est doté d'une activité intéressante puisque, réduit à l'état de V_2O_4 à 450°, il permet d'atteindre un rendement de déshydrogénation de 73 pour cent.

4°) CATALYSEUR Ni-Mn

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Nous rencontrons, pour la première fois, avec les catalyseurs nickel-manganèse, des agents catalytiques, qu'il est possible d'utiliser jusque 500°, pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène, sans que le cracking dépasse la valeur de 10 pour cent. Nous avons comparé à cette température la réduction de l'oxyde de nickel pur à celle des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages de sesquioxyde de manganèse $Mn_2O_3^*$.

Comme pour l'anhydride vanadique, nous avons affaire avec le sesquioxyde de manganèse à un oxyde susceptible de se réduire par l'hydrogène. Nous avons constaté, comme le signale la littérature chimique, que cette réduction conduit au protoxyde MnO , dès 230°.

Le graphique de la figure 26 page 63 groupe les courbes de réduction des différents oxydes mixtes à 500°. Nous avons fait figurer sur ce graphique, outre les courbes expérimentales, les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction simultanée de NiO en Ni et de Mn_2O_3 en MnO .

Ces courbes nous permettent de constater que, à 500°, les oxydes mixtes se réduisent très différemment, suivant les pourcentages relatifs de nickel et de manganèse qu'ils renferment.

Seuls semblent être à peu près au terme de leur réduction :

- d'une part, le sesquioxyde de manganèse pur qui passe à l'état de MnO et, évidemment, l'oxyde de nickel, qui passe à l'état de Ni , comme nous l'avons vu précédemment.
- d'autre part, les oxydes mixtes renfermant environ moins de 3 pour cent de manganèse.

Quant aux oxydes mixtes renfermant plus de 3 pour cent de manganèse, ils ne sont que partiellement réduits, mais il convient de remarquer que, parmi ceux-ci, l'oxyde correspondant au catalyseur $Ni50Mn50$ est beaucoup plus près de la réduction à l'état de $Ni-MnO$ que ne le sont les mélanges d'autres compositions.

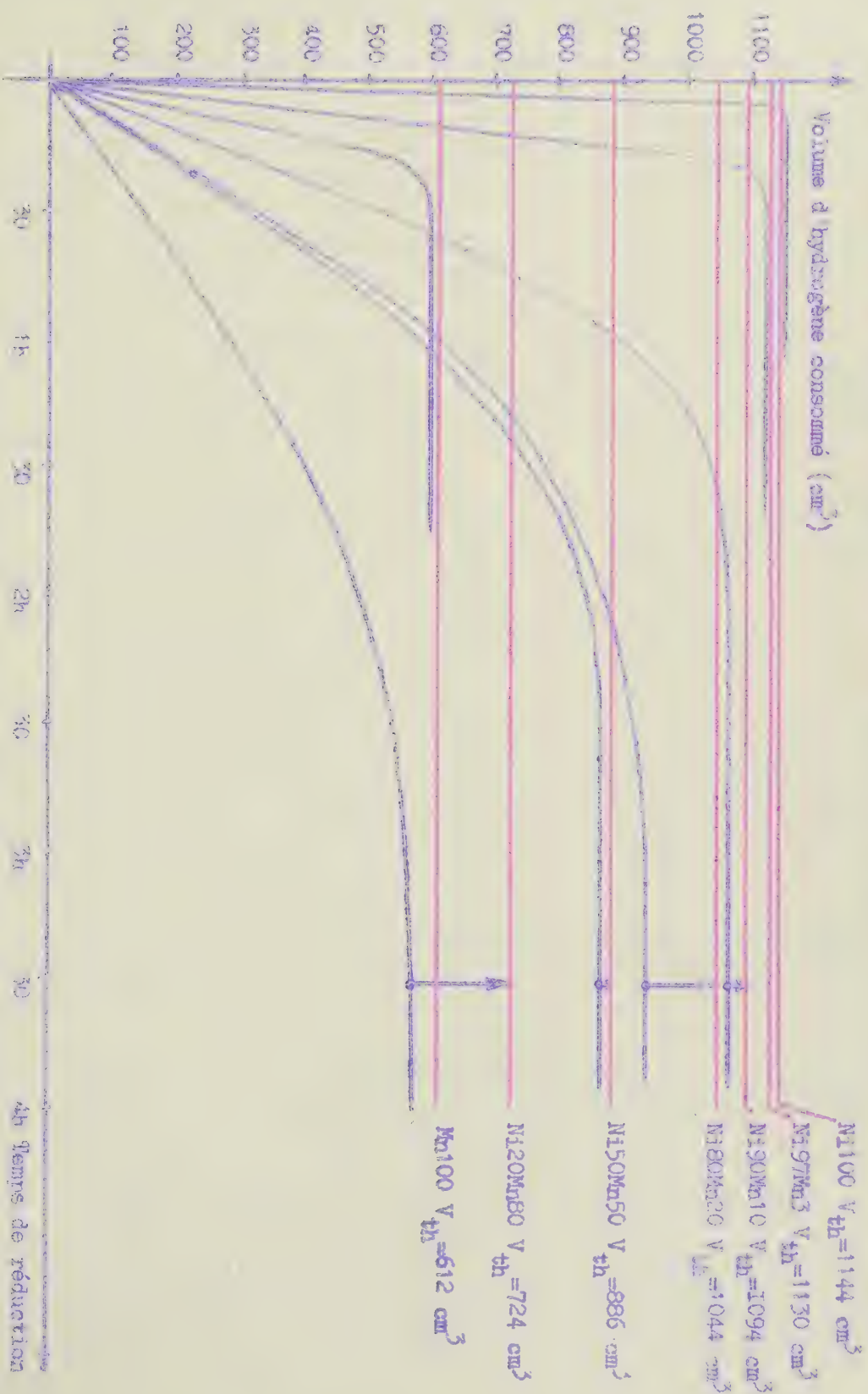
Nous reviendrons sur cette question au Chapitre V.

Quoi qu'il en soit, les courbes de la figure 26 nous permettent de constater que, à 500° :

- la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue considérablement, lorsque leur teneur en promoteur augmente.

*La calcination du nitrate de manganèse II, à l'air, à température inférieure à 930°, conduit en effet au sesquioxyde Mn_2O_3 .

Fig. 26 Réduction des oxydes mixtes Ni-Mn à $t^{\circ} = 500^{\circ}$



- la vitesse de réduction du sesquioxyde de manganèse renfermant de faibles quantités d'oxyde de nickel est très inférieure à celle du sesquioxyde pur.

b) Influence de la durée de réduction sur l'activité catalytique

Nous avons étudié la variation de l'activité catalytique en fonction de la durée de réduction des oxydes mixtes. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes de la figure 27 page 64. Ces courbes nous montrent nettement :

1°- que l'activité maximum est sensiblement atteinte pour un catalyseur donné au moment où la réduction de l'oxyde mixte correspondant a été poussée aussi loin qu'il est possible de le faire à 500°

2°- que le manganèse augmente bien plus la résistance thermique du nickel, que ne le font l'oxyde de chrome, l'alumine ou l'anhydride vanadique. En effet, les catalyseurs Ni-Mn conservent leur activité lorsqu'on les laisse séjourner à haute température, pendant un temps prolongé, même lorsqu'ils ne renferment que de très faibles teneurs en promoteur.

Enfin, l'ensemble de courbes de la figure 27 a l'avantage d'indiquer le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir, à 500°, un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est en nous plaçant dans de telles conditions, que nous avons effectué les mesures qui figurent dans la suite.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons tracé, ici encore, les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs renfermant des pourcentages de promoteur compris entre zéro (Ni pur) et cent (Mn pur), mais, ceci, à des températures variant entre 400 et 500°. En effet, le cracking ne prend une ampleur prohibitive qu'au-dessus de 500°, quand on déshydrogène le cyclohexyl toluène, à l'aide de catalyseurs Ni-Mn.

Nos résultats expérimentaux sont traduits par le graphique de la figure 28 page 66, où nous avons rassemblé les courbes relatives à différentes températures. Ce graphique indique dans quelles proportions le manganèse augmente l'activité du nickel. Il nous permet de constater :

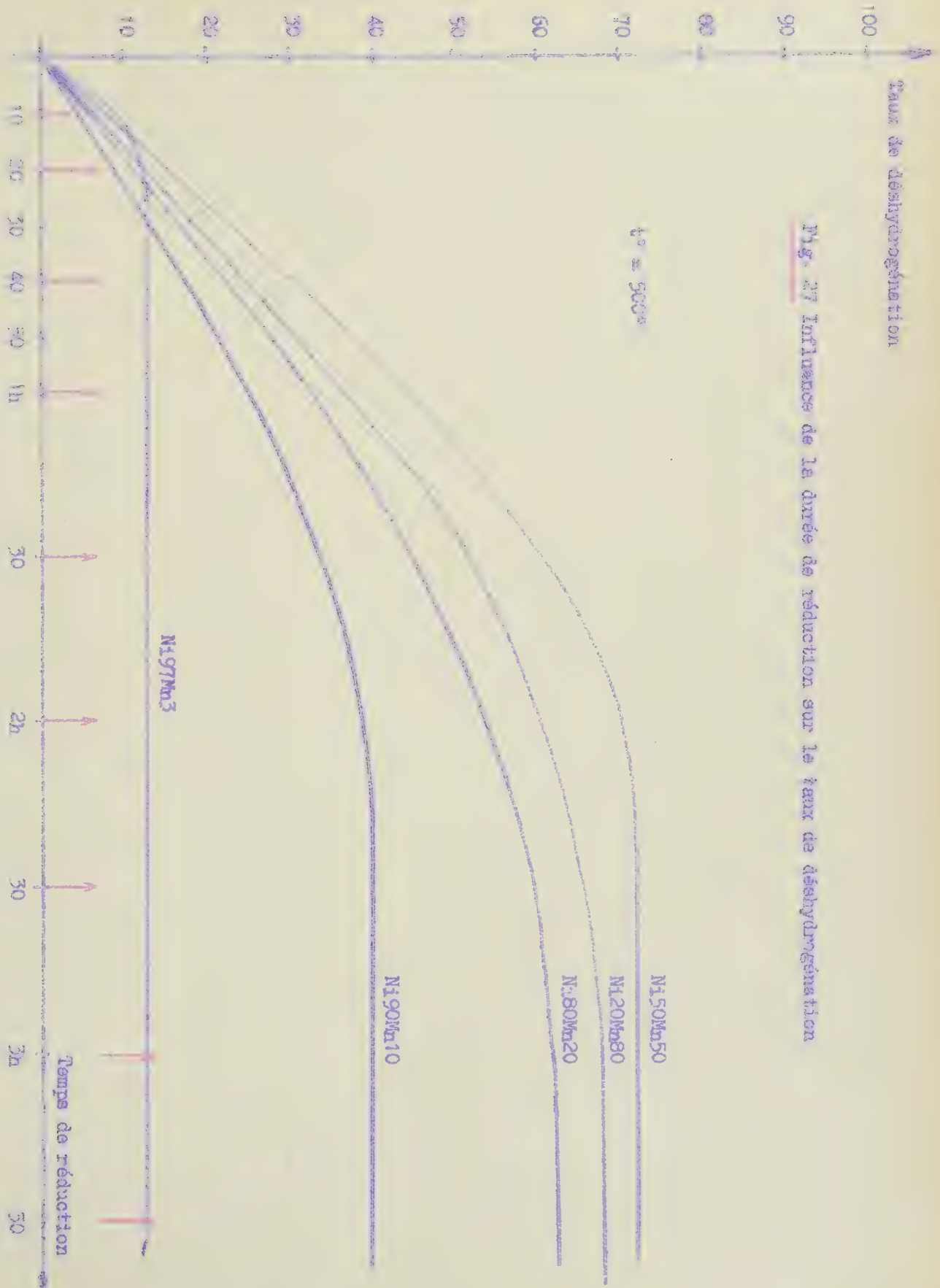
- que le meilleur taux de déshydrogénation obtenu est de 76 pour cent et qu'il est atteint à 500°, en utilisant un catalyseur renfermant 50 pour cent de promoteur
- que le sesquioxyde de manganèse pur, qui, à 500°, se réduit à l'état de protoxyde permet d'atteindre un rendement de transformation de 21 pour cent.

REMARQUE concernant l'activité du sesquioxyde de manganèse

Nous avons pu constater que le sesquioxyde de manganèse est réduit (à l'état de MnO), dès 230°, c'est-à-dire aux températures auxquelles il est doué d'activité déshydrogénante. Il ne se produit donc pas pour lui l'anomalie que nous avons signalée, à propos de l'anhydride vana-

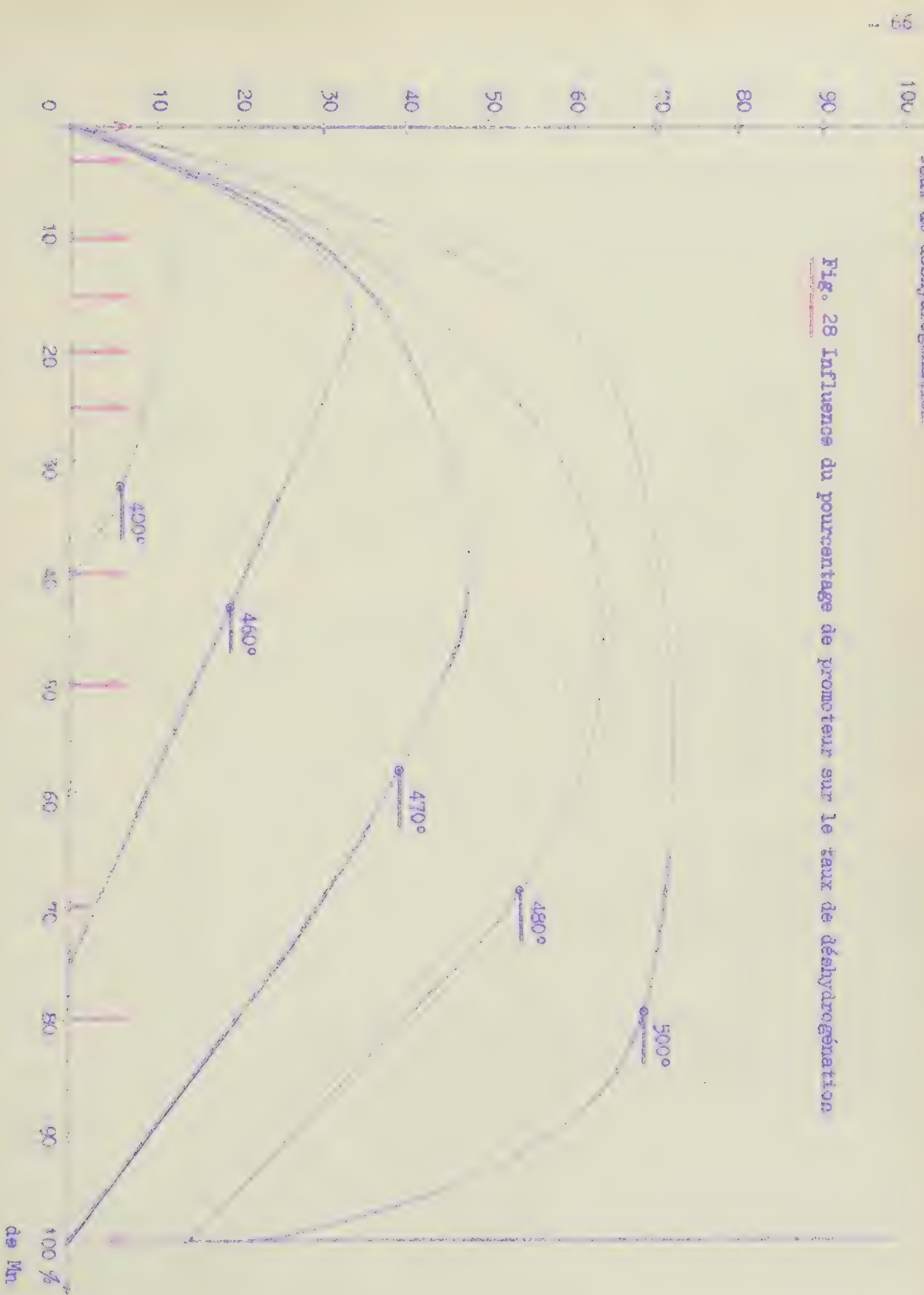
Taux de déshydrogénation

Fig. 27 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation



Taux de déshydrogénation

Fig. 28 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



diquen. Nous n'avons, d'ailleurs, jamais obtenu de produits de déshydrogénation souillés d'eau, en utilisant ce catalyseur.

d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Nous avons obtenu les courbes de la figure 29 page 68, qui traduisent l'influence de la température sur le taux de déshydrogénation, en reprenant les résultats mentionnés au paragraphe précédent, comme nous l'avons fait pour les autres catalyseurs.

Contrairement à ce que nous avons constaté, jusqu'ici, ces courbes sont toutes croissantes, ce qui est compatible :

- avec l'amélioration des valeurs de la constante de vitesse et de la constante d'équilibre de la réaction, quand la température s'élève ;
- avec une augmentation de l'activité catalytique, en fonction de la température. Or, nous avons vu que, pratiquement, à 500°, aucun des catalyseurs n'est totalement réduit à l'état de Ni-MnO. Il est donc normal que leur activité augmente avec la température, puisqu'en élevant celle-ci, on peut espérer pousser plus loin leur réduction.

Par ailleurs, nous avons déjà signalé que le manganèse augmente considérablement la stabilité thermique du nickel (beaucoup plus que le chrome, le vanadium ou même l'aluminium). Il n'est donc pas anormal de constater que, si l'activité des catalyseurs Ni-Mn passe par un maximum, celui-ci puisse être situé à température très élevée, même pour un catalyseur renfermant peu de promoteur.

e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

Nous pouvons, ici encore, constater qualitativement du moins :

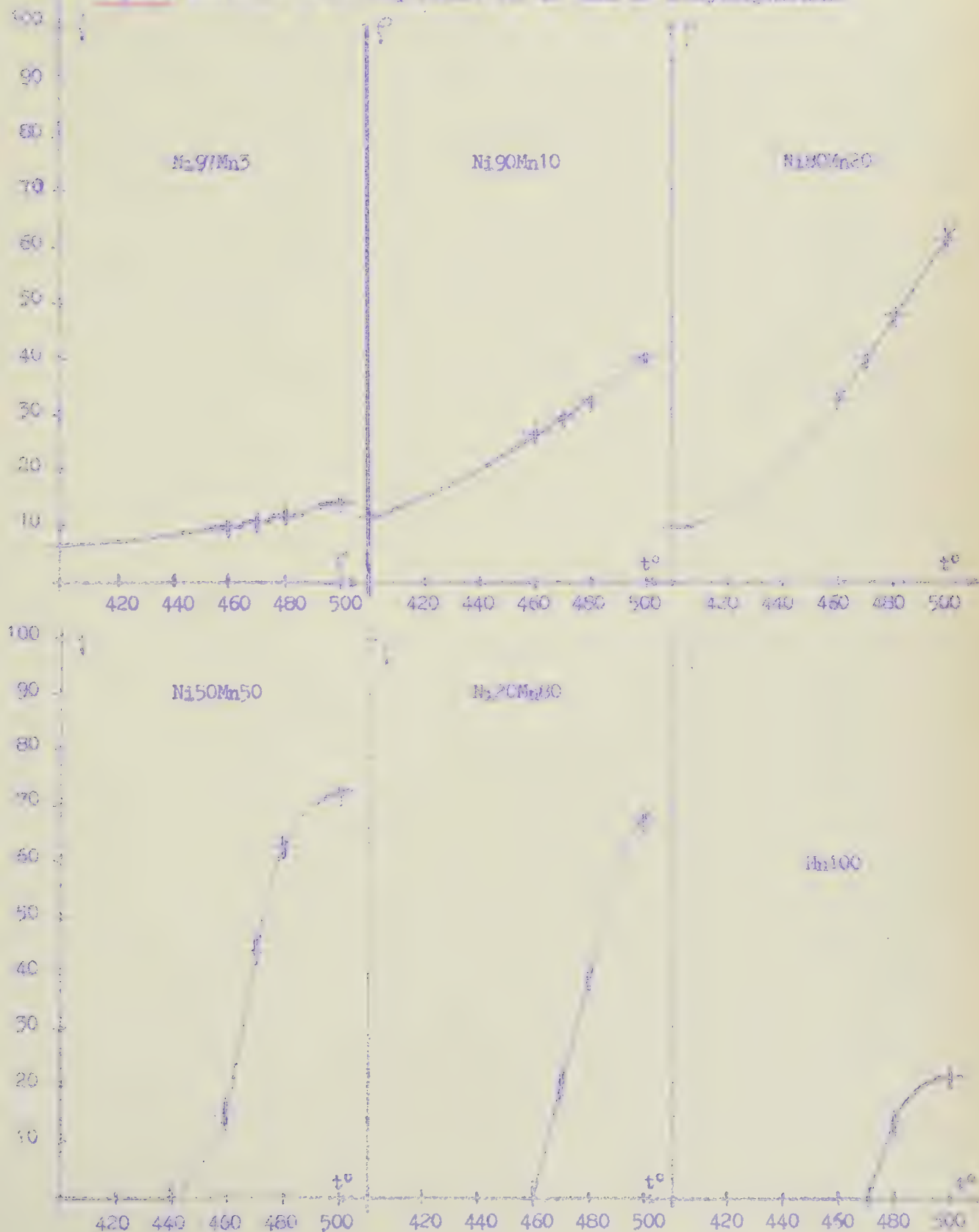
- que les catalyseurs qui sont doués des meilleures activités, sont ceux qui correspondent à des oxydes mixtes qui se réduisent lentement et presque quantitativement à l'état de Ni-MnO (catalyseurs de compositions voisines de Ni₅₀Mn₅₀)
- que les catalyseurs d'activité médiocre correspondent à des oxydes mixtes qui se réduisent trop rapidement ou très incomplètement.

Mais nous ne pouvons pas tracer de courbe de corrélation entre l'activité des catalyseurs et la vitesse de réduction des oxydes, étant donné qu'à 500°, ceux-ci se réduisent plus ou moins suivant leur teneur en promoteur. L'activité des catalyseurs est donc simultanément sous la dépendance de la vitesse et du taux de réduction des oxydes mixtes.

f) Conclusion

Bien que le sesquioxyde de manganèse se réduise par l'hydrogène à l'état de protoxyde dès 230°, il permet d'augmenter l'activité du nickel dans d'appréciables proportions.

Fig. 29 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



Ce promoteur diminue beaucoup la vitesse de réduction de l'oxyde de nickel. Les catalyseurs nickel-manganèse (même pauvres en manganèse) sont complètement réduits à 500° et ils jouissent d'une résistance thermique très supérieure à celle des mélanges nickel-chrome, nickel-vanadium et même nickel-aluminium.

Etant donné que l'effet de cracking nous conduirait à ne pas utiliser ces agents catalytiques au-dessus de 500°, pour la première fois, nous dressons des courbes de variation du taux de déshydrogénation en fonction de la température qui sont toutes croissantes.

Pour ces conditions, la meilleure déshydrogénation est obtenue à 500° avec le catalyseur Ni50Mn50, qui permet de passer du cyclohexyl toluène au méthyl diphenyle avec un rendement de 72 pour cent. Le manganèse constitue donc pour le nickel un promoteur de qualité inférieure à celle des activateurs que nous avons précédemment utilisés.

A noter que le sesquioxyde de manganèse Mn_2O_3 , qui, à 500°, se réduit à l'état de protoxyde MnO , permet d'atteindre un taux de déshydrogénation de 21 pour cent.

CHAPITRE : IV

ETUDE DE CATALYSEURS MIXTES

A BASE DE COBALT ET DE FER

1°) CATALYSEUR Co-Cr

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Lors de la déshydrogénation du cyclohexyl toluène, les catalyseurs mixtes cobalt-chrome, convenablement réduits, présentent une légèreté catalytique du même ordre importante que les alliages nickel-chrome correspondants. Nous avons pu les utiliser jusqu'à 500° sans que le rendement dépasse la valeur de 10 pour cent. Pour avoir comparé à cette température, la réduction de l'oxyde Co_3O_4 par à celle des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Le graphique de la figure 30 page 71 traduit les résultats obtenus. Nous avons fait figurer sur celui-ci, outre les courbes expérimentales, les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction totale de Co_3O_4 à l'état de Co dans les différents alliages. Ce graphique nous permet de constater que, à 500° :

- d'une part, la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue considérablement lorsque leur teneur en oxyde de chrome augmente.
- d'autre part, l'oxyde de cobalt n'est considérablement réduit que pour les oxydes mixtes renfermant moins de 10 pour cent de chrome, tandis qu'il l'est incomplètement pour les autres alliages plus riches en chrome.

REMARQUE : Comme dans la cas des catalyseurs à base de nickel, nous n'avons pas tenu compte de la quantité d'hydrogène adsorbée par le cobalt réduit, car elle est négligeable devant celle qui est consommée pour la réduction de l'oxyde.

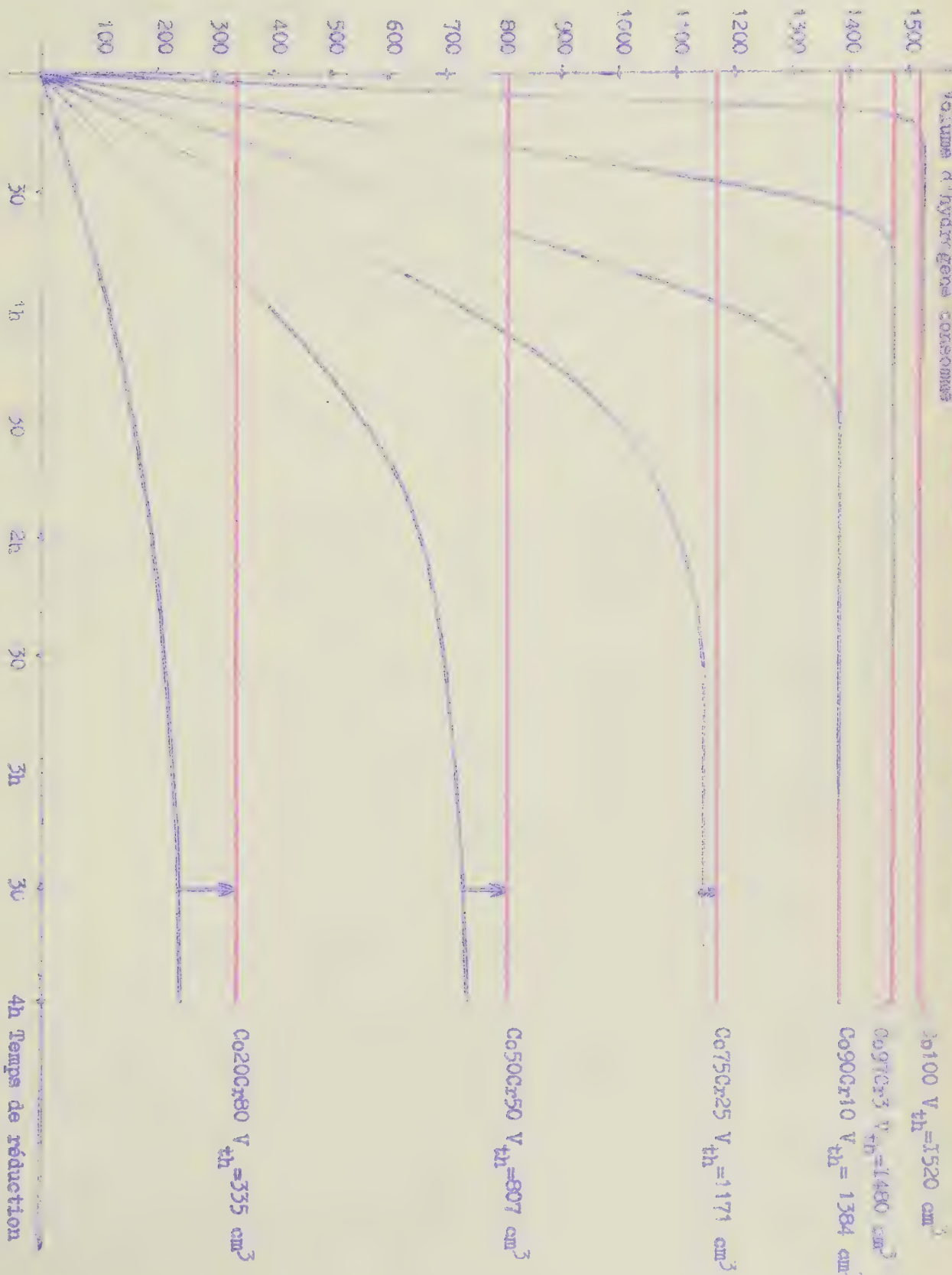
b) Influence de la durée de réduction sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus lors de l'étude de la variation de l'activité catalytique en fonction de la durée de réduction des oxydes mixtes nous ont permis

de constater la littérature chimique, nous avons en effet, constaté que la consommation du nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à l'air, se déroule en deux étapes, conduisant à l'oxyde noir Co_3O_4 .

Volume d'hydrogène consommé

Fig. 30 Réduction des oxydes mixtes Co-Cr à $t^{\circ} = 500^{\circ}$



$Co_{100} V_{th} = 1520 \text{ cm}^3$

$Co_{97}Cr_3 V_{th} = 1480 \text{ cm}^3$

$Co_{90}Cr_{10} V_{th} = 1384 \text{ cm}^3$

$Co_{75}Cr_{25} V_{th} = 1171 \text{ cm}^3$

$Co_{50}Cr_{50} V_{th} = 807 \text{ cm}^3$

$Co_{20}Cr_{80} V_{th} = 335 \text{ cm}^3$

Temps de réduction

mis de tracer les courbes de la figure 31 page 73. Ces courbes mettent en évidence deux résultats importants :

1°- L'activité catalytique maximum est sensiblement obtenue au moment où l'oxyde de cobalt des oxydes mixtes a été réduit autant qu'il est possible de le faire à 500°. C'est pourquoi, en accord avec les résultats qui figurent au paragraphe précédent, cette activité est atteinte d'autant plus vite que le catalyseur renferme moins de promoteur. Nous sommes familiarisés avec ce phénomène que nous avons rencontré à propos de tous les catalyseurs précédemment étudiés.

2°- Les catalyseurs cobalt-chrome sont doués d'une résistance thermique qui est supérieure à celle des catalyseurs nickel-chrome. En effet, quelle que soit sa composition, le fait de laisser séjourner un catalyseur cobalt-chrome pendant plusieurs heures, à 500°, sous courant d'hydrogène, ne provoque jamais de diminution de son activité.

Le cobalt par lui-même résiste très bien aux séjours à température élevée qui ne diminuent sensiblement pas son activité. Cette constatation est tout à fait en accord avec les résultats de LILL et ZEMSCH (21) qui signalent pour le "cobalt réduit" une stabilité thermique supérieure à celle du "nickel réduit".

Les courbes de la figure 31 présentent, en outre, l'avantage d'indiquer le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir, à 500°, un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est, évidemment, en nous plaçant dans de telles conditions que nous avons obtenu les résultats qui figurent dans la suite.

REMARQUE : Sur le graphique de la figure 31, une partie de chaque courbe a été tracée en pointillés. Ces parties correspondent à des essais de déshydrogénation qui se sont accompagnés d'un cracking supérieur à 10 pour cent en poids du carbure traité.

Ceci se produit, en effet, dans le cas des catalyseurs Co-Cr avec des mélanges insuffisamment réduits.

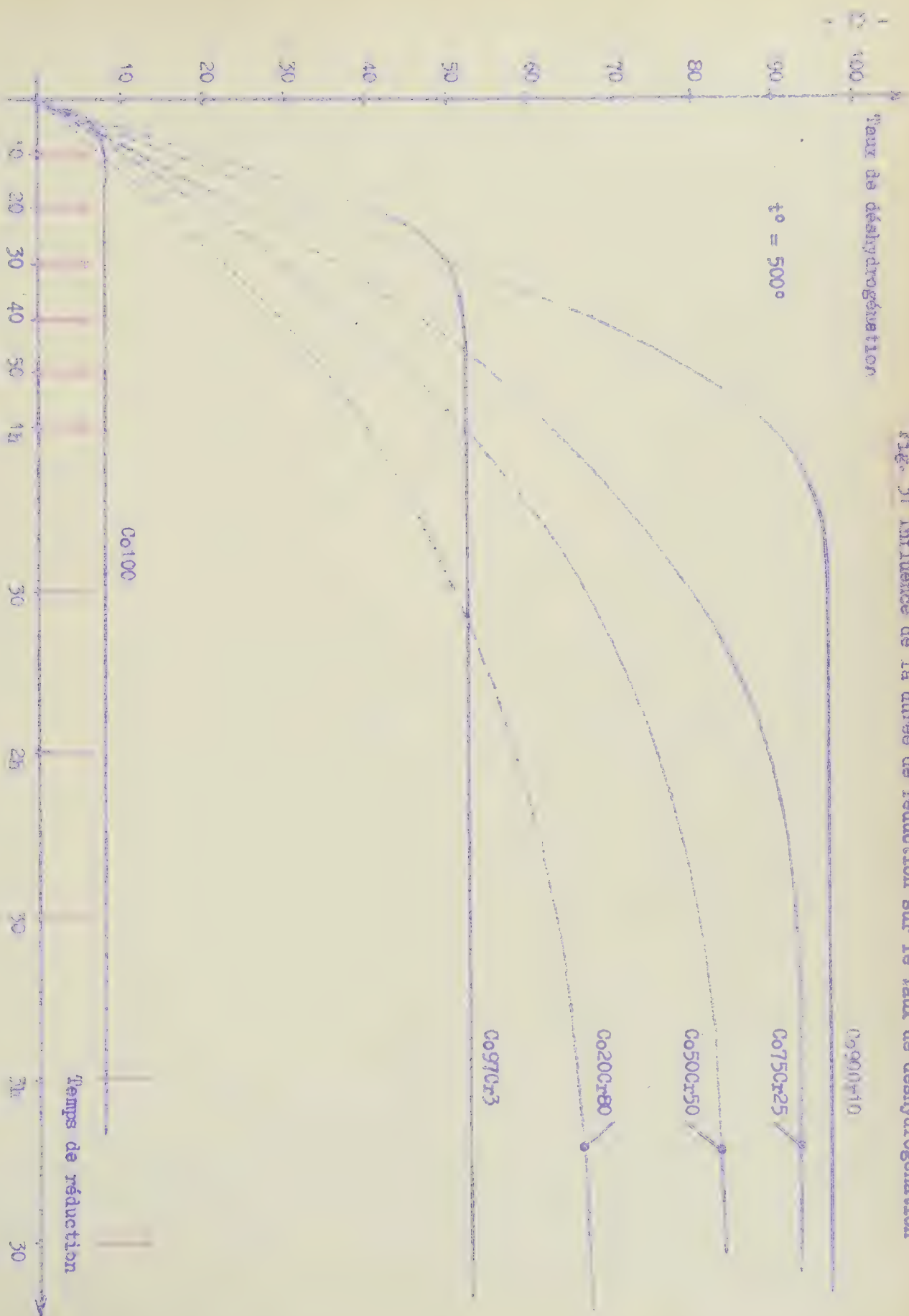
Le catalyseur Co₂₀Cr₈₀ réduit, par exemple, durant 1h 30 à 500°, provoque un effet de cracking intense qui se solde par la destruction de 36 pour cent du carbure traité: les 64 pour cent du produit non dégradés sont alors déshydrogénés à 50 pour cent.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

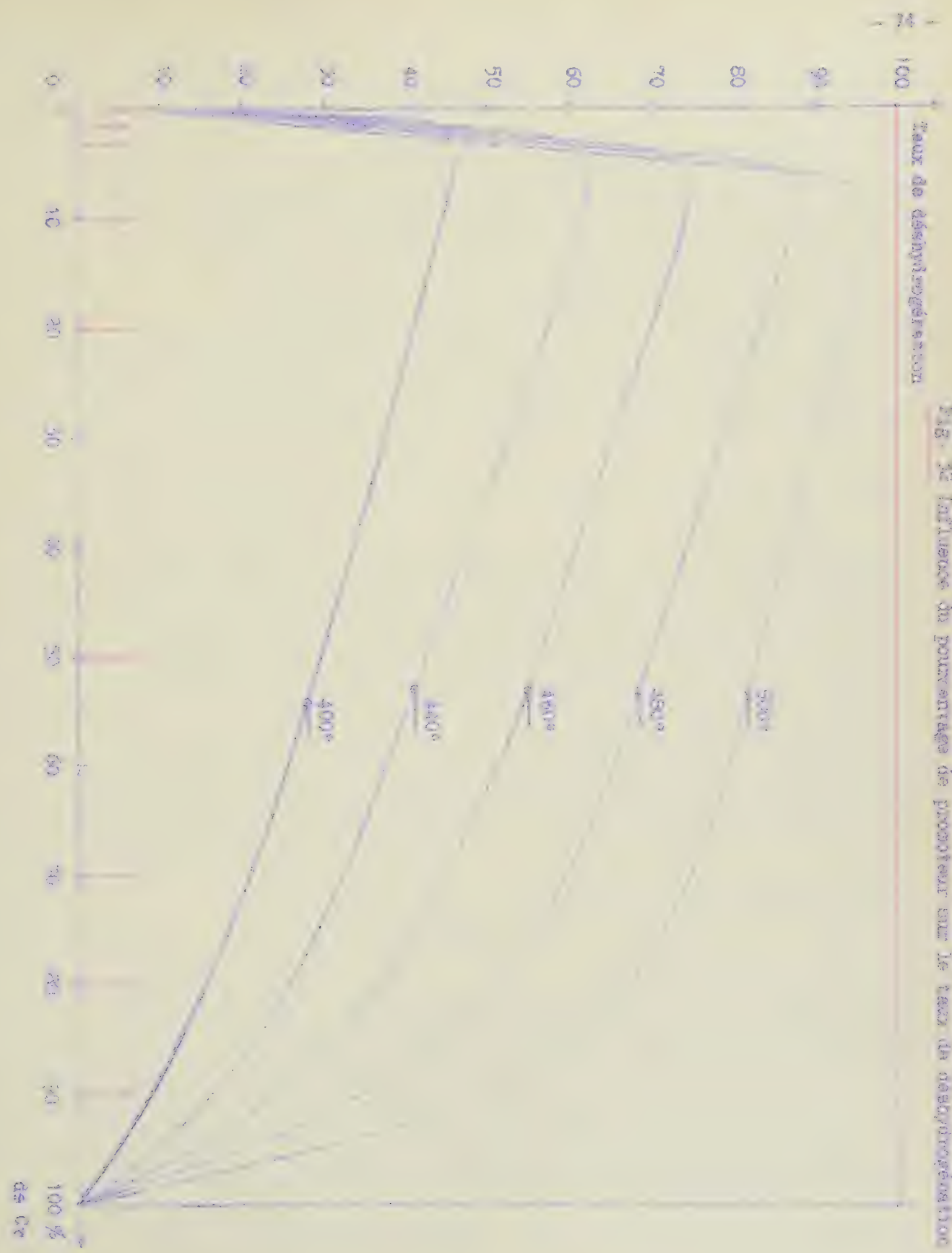
Nous avons tracé les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs renfermant des pourcentages de promoteur compris entre zéro (Co pur) et cent (Cr pur) et ceci, à des températures variant entre 400 et 500°. En effet, en dessous de 400° la déshydrogénation se fait mal et au-dessus de 500° le cracking devient trop important.

Les résultats expérimentaux sont traduits par le graphique de la figure 32 page 74, où nous avons rassemblé les courbes relatives à différentes températures. Ce graphique fait ressortir combien il suffit de faibles quantités de chrome pour augmenter considérablement l'activité du cobalt. Il nous permet de constater :

Fig. 31 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation



Taux de désintégration



- que le meilleur taux de déshydrogénation obtenu est de 97 pour cent et qu'il est atteint à 500°, en utilisant un catalyseur renfermant 10 pour cent de promoteur.
- que le cobalt pur permet d'atteindre un rendement de transformation de 8 pour cent, alors que dans les mêmes conditions le nickel pur est totalement inactif. Ce résultat est en accord avec le fait que les mélanges à base de cobalt jouissent d'une stabilité thermique supérieure à celle des mélanges à base de nickel.

d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Nous avons déterminé l'influence de la température sur le taux de déshydrogénation en reprenant les résultats mentionnés au paragraphe précédent, comme nous l'avons fait pour les autres catalyseurs.

Nous avons ainsi obtenu l'ensemble de courbes de la figure 33 page 76. Ces courbes (excepté celle qui est relative au catalyseur Co3Cr97) sont toutes croissantes, ce qui est compatible :

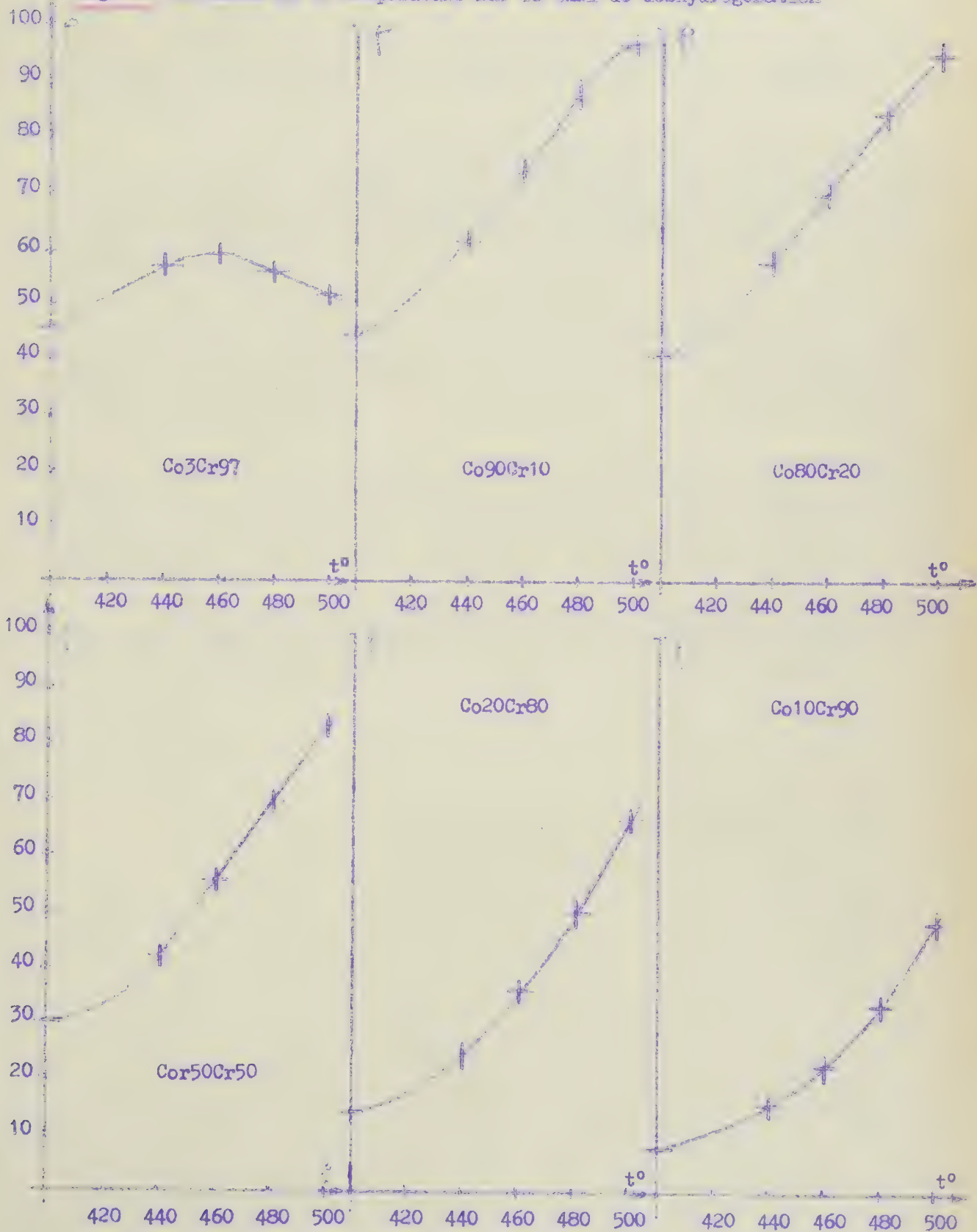
- avec l'amélioration des constantes cinétique et statique de la transformation quand la température s'élève;
- avec une augmentation de l'activité catalytique en fonction de la température. Or, nous avons vu que, à 500°, l'oxyde de cobalt n'est entièrement réduit que dans les oxydes mixtes renfermant moins de 10 pour cent de promoteur. Dès lors, on s'explique que l'activité des catalyseurs correspondant aux oxydes mixtes renfermant plus de 10 pour cent d'oxyde de chrome, augmente avec la température. En effet, en élevant celle-ci, on doit normalement faire avancer davantage la réduction de l'oxyde de cobalt de ces mélanges.

En réalité, comme nous avons pu le montrer d'une façon précise pour certains catalyseurs mixtes, l'activité catalytique passe, très probablement, par un maximum, ainsi que le taux de déshydrogénation qui en dépend fondamentalement. Mais, dès que les mélanges Co-Cr renferment plus de 10 pour cent de promoteur, celui-ci ralentit suffisamment la réduction pour que le maximum se situe à température supérieure à 500°.

e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

- Catalyseurs renfermant moins de 10 pour cent de chrome :
Ces catalyseurs sont entièrement réduits à 500° à l'état de $\text{Co-Cr}_2\text{O}_3$ et il est aisé de constater que le taux de déshydrogénation qu'un tel mélange permet d'atteindre est d'autant plus grand que la réduction de l'oxyde mixte, qui a fourni ce composé, a été plus lente.
- Catalyseurs renfermant plus de 10 pour cent de chrome :
Ces catalyseurs ne sont pas entièrement réduits à l'état de $\text{Co-Cr}_2\text{O}_3$ à 500°, aussi ne peut-on envisager une corrélation entre leur activité déshydrogénante et la vitesse de réduction des oxydes mixtes correspondants. Dans ce cas, l'activité catalytique est, en effet, simultanément sous la dépendance de la vitesse et du taux de réduction atteint.

Fig. 33 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



f) Conclusion

L'oxyde de chrome est un promoteur qui, même utilisé en faibles proportions, retarde beaucoup la réduction de l'oxyde de cobalt. La stabilité thermique des catalyseurs Co-Cr est remarquable et, en tous points, supérieure à celle des composés Ni-Cr.

A 500°, seuls les catalyseurs renfermant moins de 10 pour cent de chrome sont entièrement réduits à l'état de Co-Cr₂O₃. Parmi ces composés, le catalyseur Co90Cr10 provoque la meilleure déshydrogénation du cyclohexyl toluène en méthyl diphényle avec un rendement de transformation de 97 pour cent. Rappelons que le meilleur rendement obtenu avec les catalyseurs nickel-chrome n'est que de 93,5 pour cent.

Dès qu'un catalyseur renferme plus de 10 pour cent de promoteur, il est incomplètement réduit à 500° et son activité maximum se trouve située à des températures plus élevées. Comme le cracking nous empêche d'utiliser de tels agents catalytiques à des températures supérieures à 500°, nous obtenons pour eux des courbes de variation du rendement en fonction de la température qui sont toutes croissantes.

Il est à noter que l'oxyde de cobalt pur qui, à 500°, se réduit totalement à l'état de cobalt métallique est doué d'une légère activité, (il provoque un rendement de transformation de 8 pour cent) alors que le nickel pur est totalement inactif à partir de 420°. Ce fait paraît d'ailleurs normal étant donné que la résistance du "cobalt réduit" vis-à-vis de la chaleur est supérieure à celle du "nickel réduit".

Nous considérons les catalyseurs mixtes cobalt-chrome comme de très bons agents déshydrogénants. Leur activité et leur stabilité sont supérieures à celles des catalyseurs nickel-chrome cependant plus couramment employés.

2°) CATALYSEUR Co-Mn

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Les mélanges cobalt-manganèse provoquent légèrement plus de cracking que les catalyseurs cobalt-chrome; nous avons dû nous résigner à ne pas les utiliser à plus de 490° pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène, afin de limiter sa dégradation à 10 pour cent. Nous avons comparé, à cette température, la réduction de l'oxyde de cobalt pur à celle des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages de sesquioxyde de manganèse.

Dans le cas des catalyseurs Co-Mn, nous avons affaire à un promoteur partiellement réductible. Comme nous l'avons signalé à propos des catalyseurs Ni-Mn, le sesquioxyde de manganèse Mn_2O_3 est, en effet, susceptible de se réduire à l'état de protoxyde MnO .

Sur le graphique de la figure 34 page 79 où sont rassemblées les différentes courbes expérimentales figurent également les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction simultanée de Co_3O_4 en Co et de Mn_2O_3 en MnO . Ce graphique nous permet de constater que, à 490° :

- l'oxyde de cobalt passe bien à l'état de Co, l'oxyde de manganèse à l'état de MnO
- la vitesse de réduction des oxydes mixtes est fortement diminuée par l'augmentation de leur teneur en promoteur, bien que le sesquioxyde de manganèse ne soit pas totalement irréductible
- seuls les oxydes mixtes renfermant moins de 25 pour cent environ de promoteur sont totalement réduits à l'état de Co-MnO. Mais, il convient de remarquer qu'aucune anomalie comparable à celle que nous avons signalée à propos des oxydes mixtes Ni-Mn ne se produit ici.

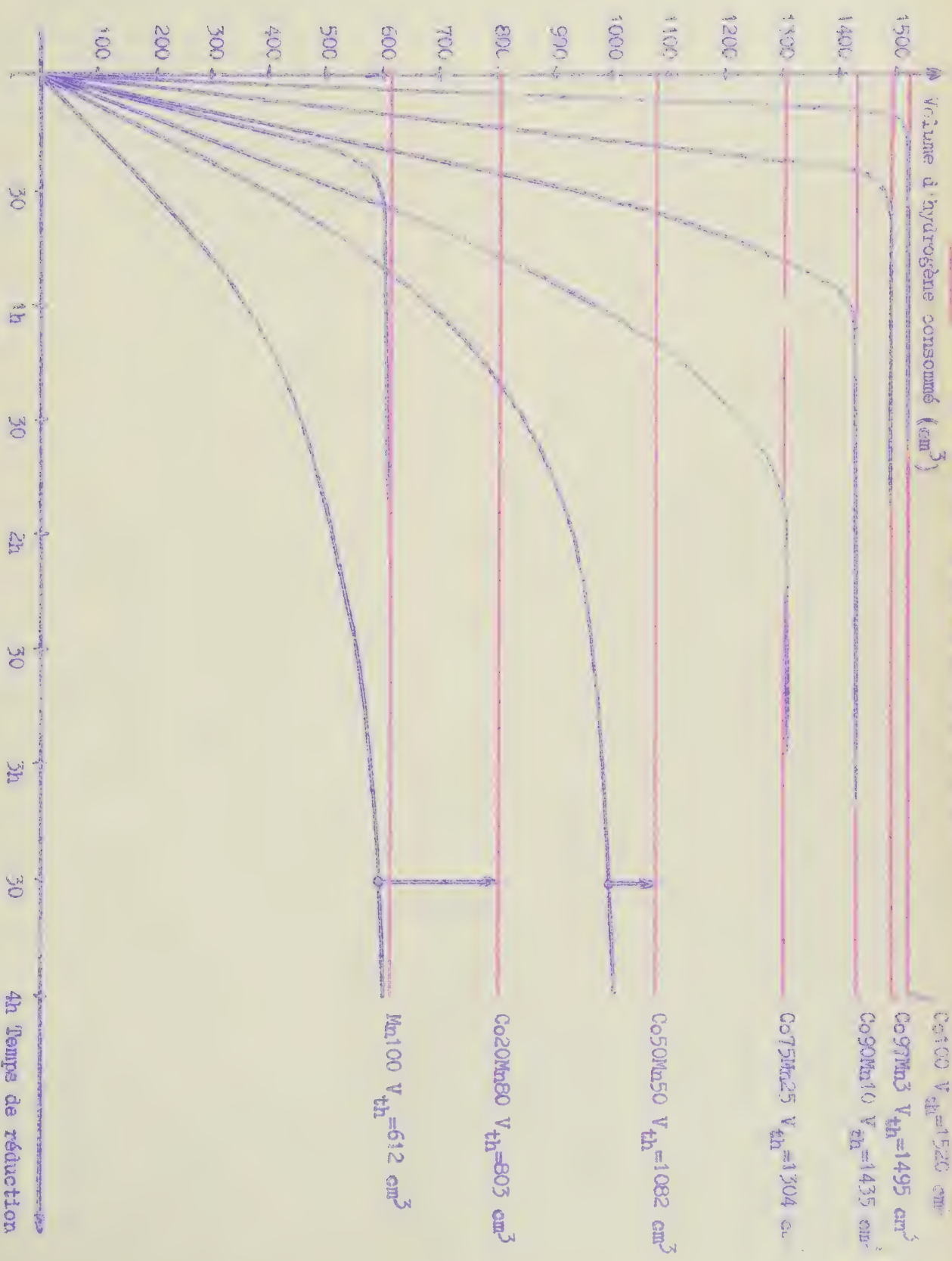
b) Influence de la durée de réduction sur l'activité catalytique

Nous avons étudié, ici encore, la variation de l'activité des catalyseurs consécutive à la variation du temps de réduction des oxydes mixtes qui les engendrent. Les résultats obtenus à 490° ont été traduits par le graphique de la figure 35 page 80 qui nous permet de préciser que :

1°- L'activité catalytique maximum est sensiblement atteinte au moment où les oxydes mixtes ont été réduits autant qu'il est possible de le faire à 490°. C'est pourquoi, en accord avec les résultats exposés au paragraphe précédent, on atteint cette activité maximum d'autant plus rapidement que le catalyseur est plus pauvre en promoteur.

2°- Lorsqu'on laisse séjourner les catalyseurs à 490°, sous courant d'hydrogène pendant plusieurs heures, le maintien de leur activité maximum a lieu dans tous les cas, quelle que soit leur composition. Les mélanges cobalt-manganèse jouissent donc d'une grande résistance thermique, tout à fait comparable à celle que nous avons signalée pour les catalyseurs cobalt-chrome.

Fig. 34 Réduction des oxydes mixtes Co-Mn à $t^{\circ} = 450^{\circ}$

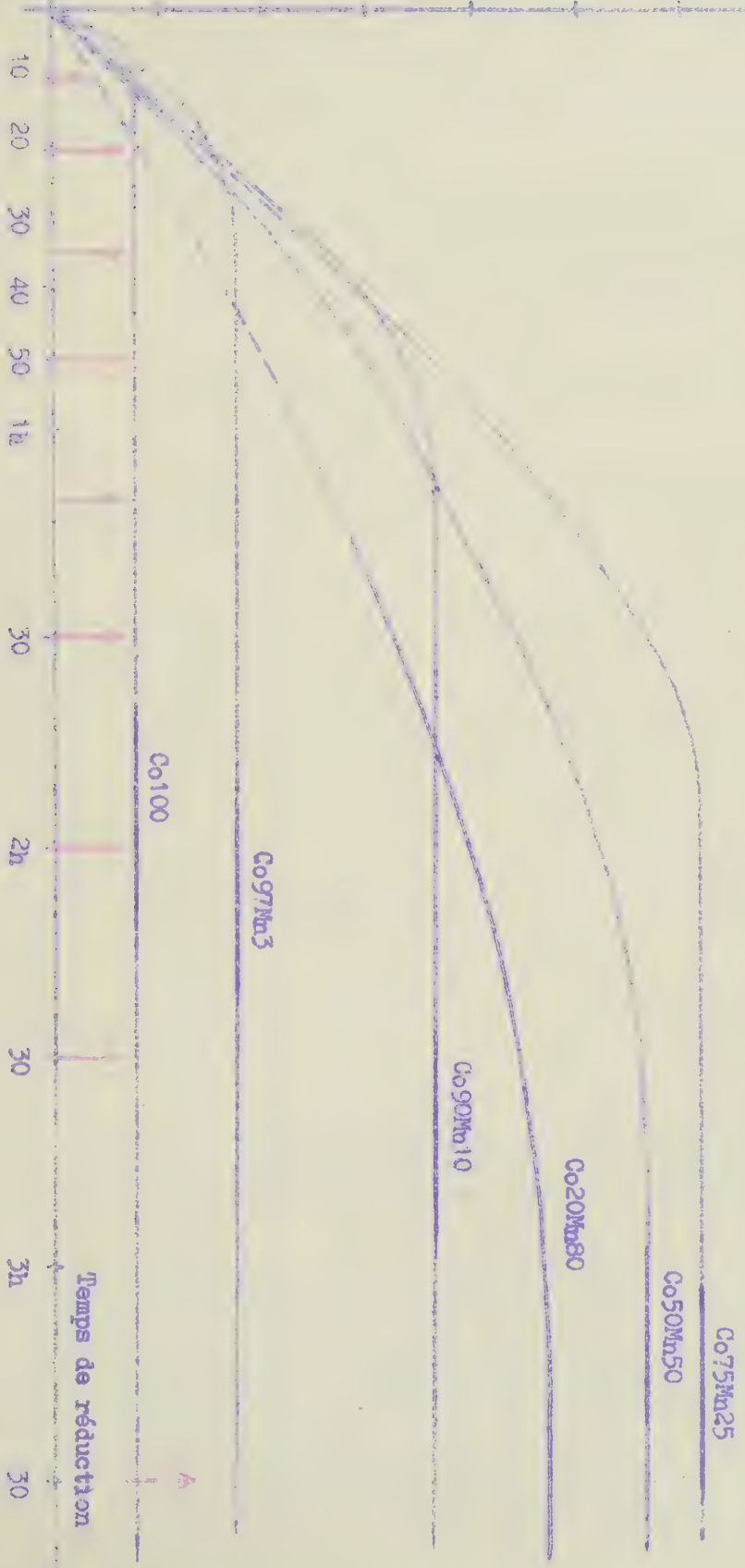


Taux de déshydrogénation

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

Fig. 35 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation

$t^{\circ} = 490^{\circ}$



Comme toujours, le graphique de la figure 35 présente un grand intérêt pratique, puisqu'il renseigne sur le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir à 490° un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est en nous plaçant dans de telles conditions, que nous avons obtenu les résultats qui figurent dans la suite.

REMARQUE : Comme nous l'avons constaté pour la première fois avec les catalyseurs Co-Cr, nous avons également observé un effet de cracking anormalement élevé en utilisant les catalyseurs Co-Mn très incomplètement réduits, les essais effectués dans ces conditions correspondent aux parties des courbes de la figure 35 qui sont tracées en pointillés.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

C'est entre 400 et 490° que nous avons tracé les courbes qui traduisent la variation du taux de déshydrogénation en fonction de la composition des catalyseurs (de zéro pour cent de promoteur : Co pur à 100 pour cent : Mn pur).

En effet, en dessous de 400°, non seulement la déshydrogénation n'a pratiquement pas lieu, mais, aussi paradoxal que cela puisse paraître, elle s'accompagne d'un effet de cracking intense. En réalité, ceci peut s'interpréter de la façon suivante :

En dessous de 400°, les catalyseurs sont très imparfaitement réduits, quelle que soit la durée de la réduction.

Le catalyseur Co90Mn10, par exemple, ne se réduit pas à plus de 48 pour cent à 350°.

Dès lors, bien que pour une raison différente, nous nous retrouvons dans des conditions identiques à celles où nous avons signalé un effet de cracking intense au paragraphe précédent.

Au-dessus de 490°, bien que les catalyseurs puissent être convenablement réduits, nous retrouvons l'effet de cracking habituel dû à l'usage de températures trop élevées.

Les résultats obtenus sont groupés sur le graphique de la figure 36 page 82 où nous avons rassemblé les courbes relatives à différentes températures comme nous le faisons habituellement. Ce graphique nous permet de constater dans quelles proportions le manganèse améliore l'activité du nickel.

- Le meilleur taux de déshydrogénation obtenu est de 61,5 pour cent, il est atteint en utilisant le catalyseur Co75Mn25 à 490°. Le manganèse constitue donc pour le cobalt, un promoteur de qualité très inférieure à celle du chrome.
- En ce qui concerne les activités du cobalt et du manganèse purs, nous retrouvons, évidemment, les mêmes valeurs que précédemment.

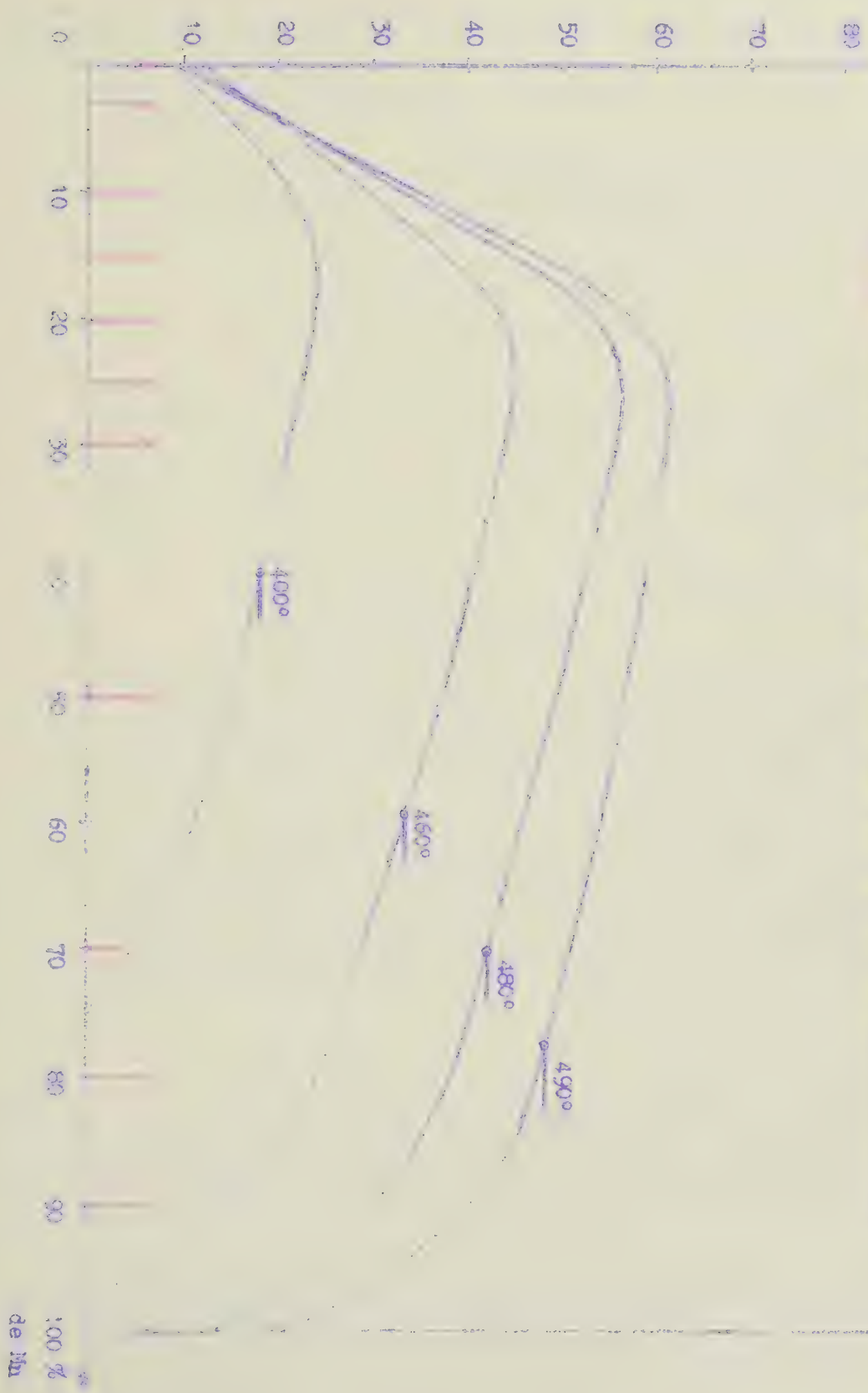
d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Les courbes traduisant l'influence de la température sur le taux de

Taux de déshydrogénation

3

Fig. 36 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



déshydrogénation entre 400 et 490° sont groupées sur la figure 57 page 84. Elles ont été tracées à l'aide des résultats mentionnés au paragraphe précédent, en relevant les différents taux de déshydrogénation obtenus avec un catalyseur donné, lorsque la température s'élève.

Comme dans le cas des composés Co-Cr, ces courbes (celles des catalyseurs renfermant très peu de promoteur exceptées) sont toujours croissantes. Ceci tient au fait que les catalyseurs Co-Mn comme les catalyseurs Co-Cr

- sont doués d'une grande stabilité thermique
- sont très difficilement réductibles.

Des courbes croissantes dans tous les cas sont alors en accord :

1°- avec l'amélioration des constantes cinétique et statique de la réaction que l'on peut normalement attendre d'une élévation de température.

2°- avec une augmentation de l'activité catalytique en fonction de la température, qui s'explique par le fait que ces agents catalytiques sont très stables vis-à-vis de la chaleur et qu'ils ne sont totalement réduits qu'à température supérieure à 490°, dès qu'ils renferment plus de 25 pour cent de promoteur.

c) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

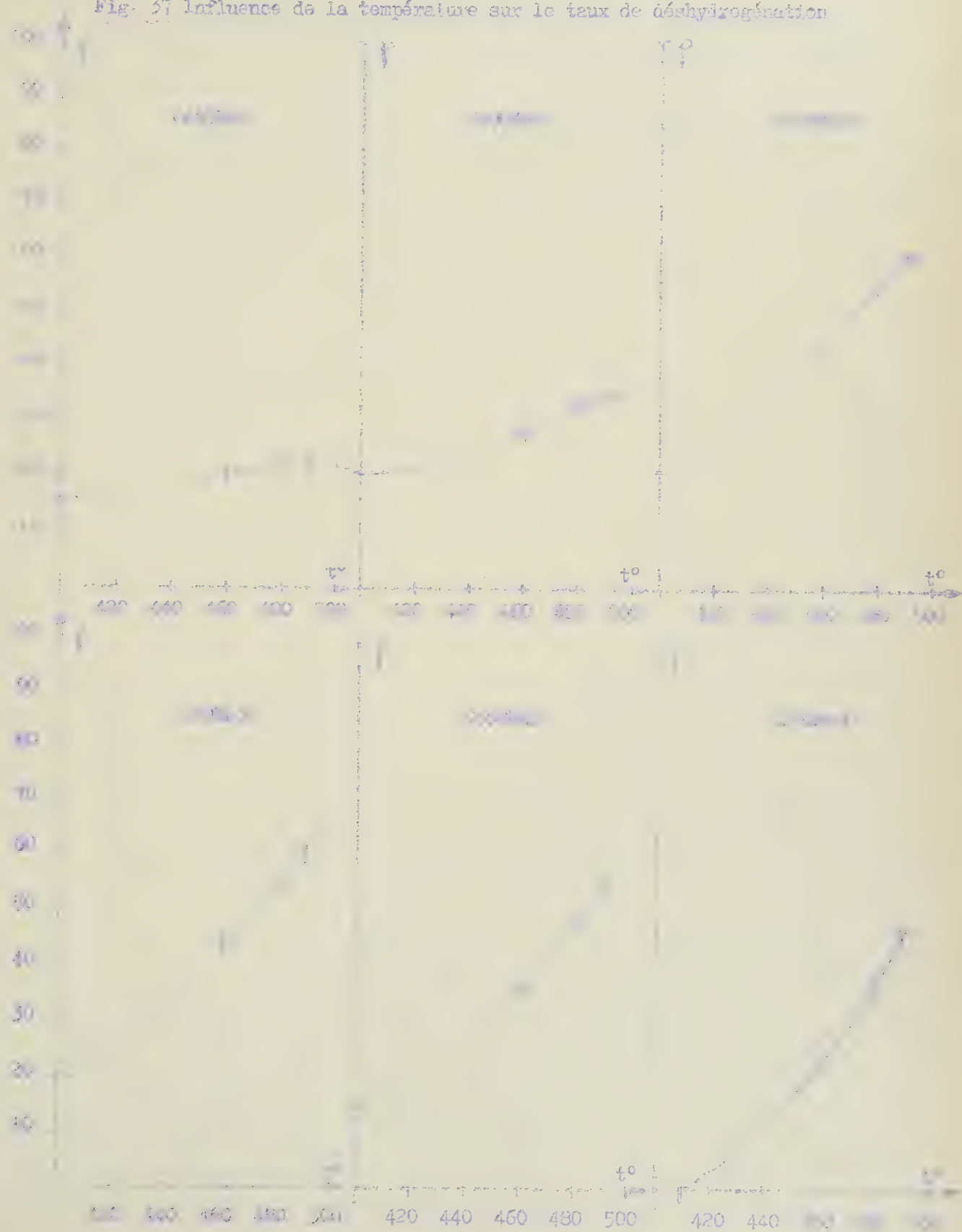
- Catalyseurs renfermant moins de 25 pour cent de manganèse :
Ces catalyseurs sont totalement réduits à l'état de Co-MnO à 490° et nous pouvons constater, comme nous l'avons toujours établi dans des cas semblables, que leur activité est d'autant plus grande que la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes qui ont conduit à ces composés a été plus petite.
- Catalyseurs renfermant plus de 25 pour cent de manganèse :
A 490°, ces composés se trouvent à des états de réduction très différents les uns des autres suivant leur richesse en promoteur et on ne peut pas envisager de corrélation entre leur activité catalytique et la vitesse de réduction des oxydes qui les engendrent. En effet, dans ce cas le taux de réduction intervient sur l'activité catalytique, au moins autant que la vitesse avec laquelle il est atteint.

f) Conclusion

Bien que réductible à l'état de protoxyde, le sesquioxyde de manganèse permet d'augmenter l'activité catalytique du cobalt. Ce promoteur retarde moins la réduction de l'oxyde de cobalt que ne le fait l'oxyde de chrome. Mais, la stabilité thermique des catalyseurs Co-Mn est cependant excellente et comparable à celle des mélanges Co-Cr.

A 490°, les oxydes mixtes renfermant moins de 25 pour cent de promoteur se réduisent quantitativement à l'état de Co-MnO. Parmi les agents déshydrogénants correspondant à ces mélanges, le catalyseur Co⁷⁵Mn²⁵ provoque la meilleure transformation du cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle avec un rendement de 61,5 pour cent à 490°. L'activité des catalyseurs cobalt-manganèse est donc très inférieure à celle des catalyseurs cobalt-chrome.

Fig. 57 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



Les oxydes mixtes renfermant plus de 25 pour cent de manganèse sont incomplètement réduits à l'état de Co-MnO à 950° et leur activité maximum est atteinte au-dessus de cette température. Malheureusement, l'effet de cracking nous contraint à ne pas la dépasser.

Il est intéressant de noter que nous n'avons pas constaté ici de perturbations comparables à celles qui se produisent dans les vitesses de réduction des oxydes mixtes nickel-manganésés.

3°) CATALYSEUR Fe-Al

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Comme les catalyseurs nickel-soufreux, il est possible d'utiliser les catalyseurs fer-aluminium jusqu'à 500°, pour déshydrogéner le cyclohexyl alcool, sans que le cracking dépasse 10 pour cent. Nous avons donc comparé à cette température, la réduction du sesquioxyde de fer par H_2 à celle des oxydes mixtes renfermant différents pourcentages d'alumine.

Les résultats obtenus sont traduits par le graphique de la figure 38 page 67 où nous avons fait figurer, entre les courbes expérimentales, les bornes limites correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction complète de l'oxyde de fer dans les mélanges $Fe_2O_3-Al_2O_3$. Ce graphique montre nettement que, à 500° :

- d'une part, la vitesse de réduction des oxydes mixtes diminue, lorsque leur teneur en promoteur augmente. Ce phénomène nous est familier, nous l'avons constaté à propos des catalyseurs précédemment étudiés, dont les mélanges Ni-Al
- d'autre part, le sesquioxyde de fer pur se réduit entièrement, mais sa vitesse moyenne de réduction est plus faible que celles des oxydes de nickel ou de cobalt. Ce fait est d'ailleurs signalé par BERGER (44).

Quant aux oxydes mixtes, leur oxyde de fer n'est que partiellement réduit, dès qu'ils renferment plus de 3 pour cent d'alumine environ.

Les mélanges $Fe_2O_3-Al_2O_3$ apparaissent donc comme beaucoup plus difficilement réductibles que tous les oxydes mixtes que nous avons précédemment étudiés, y compris les mélanges NiO-Al₂O₃.

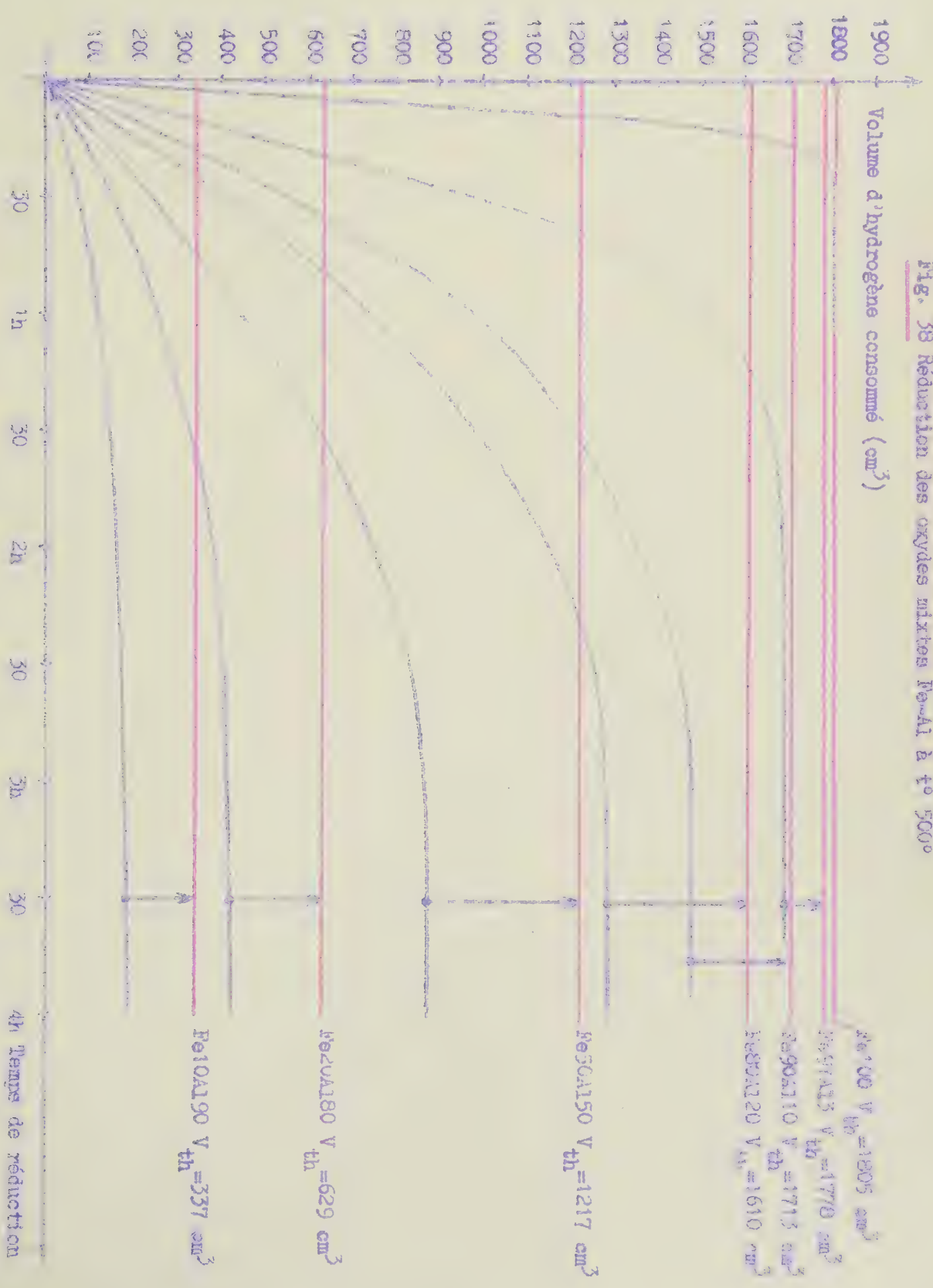
REMARQUE : Les courbes de réduction ont été tracées, sans tenir compte de la quantité d'hydrogène adsorbé par le fer réduit. Mais cette quantité peut être considérée comme négligeable devant le volume d'hydrogène consommé pour la réduction de l'oxyde de fer.

b) Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation

Nous avons étudié la variation de l'activité catalytique, en fonction de la durée de réduction des oxydes mixtes. Cette étude nous a permis de tracer les courbes de la figure 39 page 68, qui traduisent deux résultats expérimentaux importants.

1°- L'activité catalytique maximum est obtenue lorsque la réduction des oxydes mixtes a été poussée aussi loin qu'il est possible de le faire à 500°. C'est pourquoi, en accord avec les résultats mentionnés au paragraphe précédent, elle est sensiblement atteinte, d'autant plus vite que le catalyseur renferme moins de promoteur.

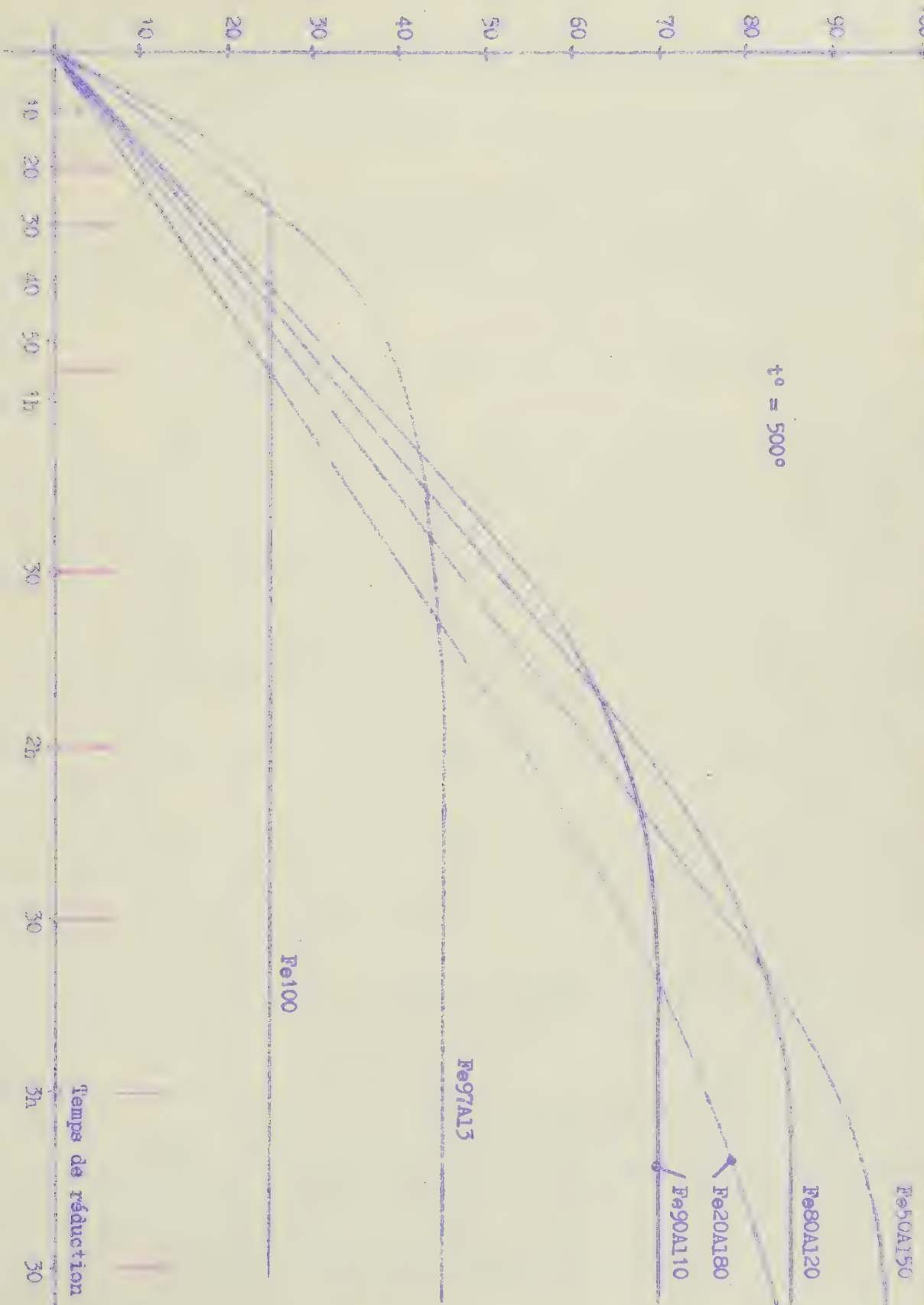
Fig. 38 Réduction des oxydes mixtes Fe-Al à t_0 500°



Taux de déshydrogénation

Fig. 39 Influence de la durée de réduction sur le taux de déshydrogénation

$t^{\circ} = 500^{\circ}$



2°- la résistance thermique du "fer réduit" et de tous les catalyseurs Fe-Al est très grande. En effet, ces agents catalytiques conservent toute leur activité, lorsqu'on les laisse séjourner à haute température, pendant un temps prolongé. De ce point de vue, ils sont tout à fait comparables aux catalyseurs à base de cobalt.

L'ensemble des courbes de la figure 39 a, en outre, l'avantage d'indiquer le temps de réduction nécessaire et suffisant pour obtenir, à 500°, un catalyseur doué de sa meilleure activité. C'est en nous plaçant dans de telles conditions que nous avons effectué les mesures, dont les résultats figurent dans la suite.

c) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons tracé les courbes de taux de déshydrogénation obtenus à l'aide de catalyseurs Fe-Al renfermant différents pourcentages de promoteur compris entre zéro (Fe pur) et cent (Al pur) et ceci, à des températures variant de 400 à 500°. En effet, en dessous de 400°, la déshydrogénation du cyclohexyl toluène, à l'aide de catalyseurs renfermant plus de 1% pour cent d'alumine est pratiquement nulle et, au-dessus de 500°, le cracking dépasse rapidement la valeur de 10 pour cent en poids du carbure traité.

Les résultats expérimentaux sont traduits par le graphique de la figure 40 page 90, où nous avons rassemblé les courbes relatives à différentes températures. Ce graphique montre dans quelles proportions l'activité du fer est augmentée par l'alumine. Il nous indique :

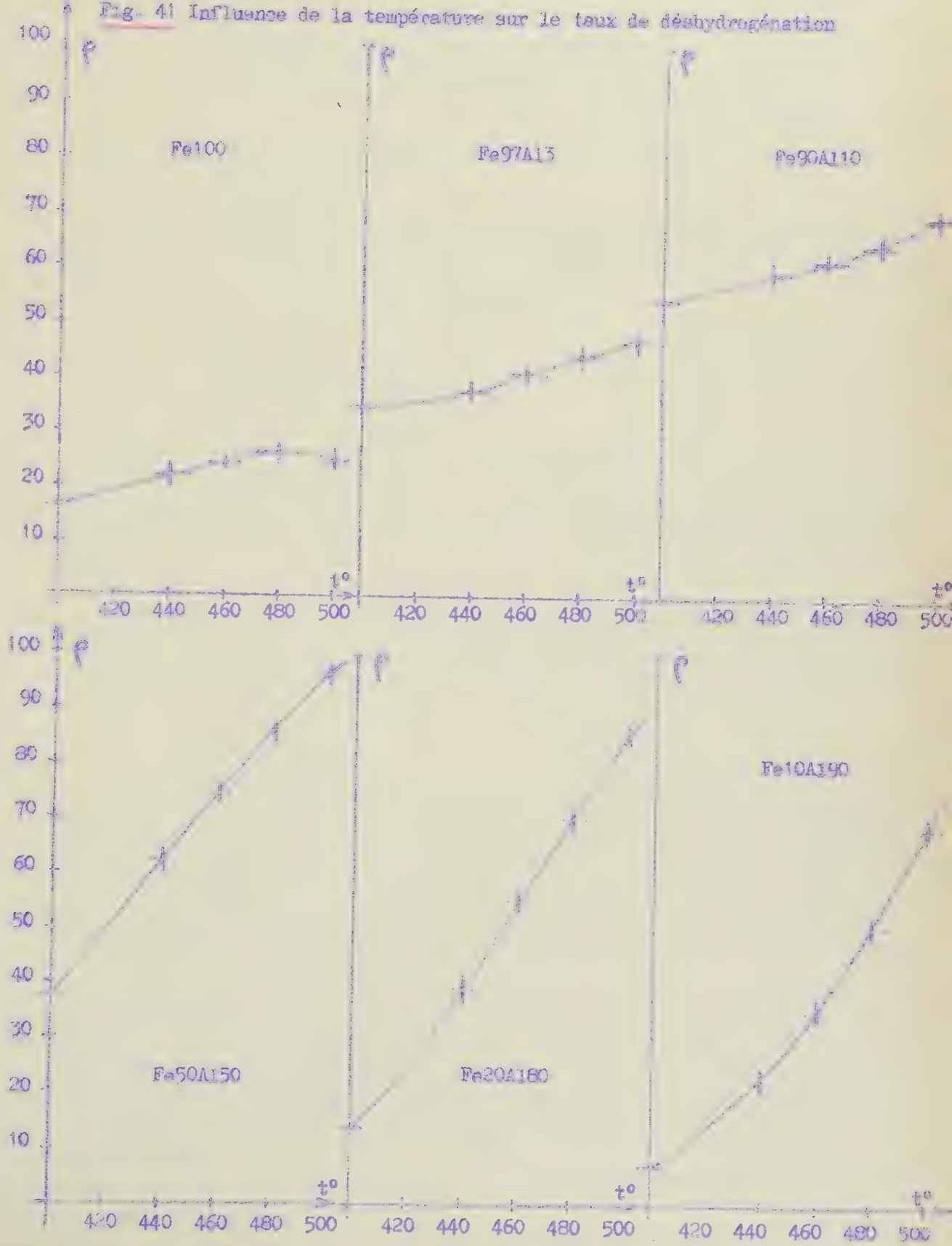
- que le meilleur taux de déshydrogénation obtenu est de 96 pour cent et qu'il est atteint à 500°, en utilisant un catalyseur renfermant 50 pour cent de promoteur.
- que le fer pur est doué d'une petite activité déshydrogénante. À 500°, il provoque un rendement de transformation de 20 pour cent. Ce résultat nous permet de constater à nouveau que le fer est doué d'une meilleure stabilité thermique que le nickel, puisqu'aux températures supérieures à 420°, ce dernier élément est totalement inactif.
- quant à l'alumine pure, bien que totalement irréductible, nous constatons à nouveau qu'elle semble douée d'une très faible activité, à partir de 440°. Mais, le meilleur rendement qu'elle permet d'atteindre n'est que de 13 pour cent à 500°.

d) Influence de la température sur le taux de déshydrogénation

Nous avons obtenu les courbes qui traduisent l'influence de la température sur le taux de déshydrogénation et qui sont groupées figure 41 page 91, en reprenant les résultats du paragraphe précédent, comme nous l'avons fait pour les autres catalyseurs.

Ces courbes (celle du fer pur exceptée) sont toutes croissantes, et ceci s'explique, étant donné que les catalyseurs Fe-Al :

Fig. 41 Influence de la température sur le taux de déshydrogénation



- ne sont que partiellement réduits, même à 500° , quel que soit le pourcentage de promoteur qu'ils renferment.
- sont doués d'une grande stabilité thermique

Des courbes croissantes dans tous les cas sont alors en accord :

- 1^o avec l'amélioration des constantes cinétique et statique de la réaction, lorsque la température s'élève
- 2^o avec une augmentation de l'activité catalytique en fonction de la température, augmentation qui s'explique par le fait que ces mélanges sont très stables vis-à-vis de la chaleur et qu'ils ne sont totalement réduits qu'à très haute température. Leur activité passe donc par un maximum situé à température très élevée, qui, dans tous les cas, est supérieure à 500° .

e) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes Fe-Al sont les plus difficilement réductibles que nous ayons rencontrés. A 500° , leur réduction à l'état de $Fe-Al_2O_3$ est incomplète dès qu'ils renferment quelques pour cent de promoteur. Et, pour la première fois, le catalyseur qui nous permet de réaliser la meilleure déshydrogénation (catalyseur Fe-50Al50) n'est que partiellement réduit à la température la plus élevée à laquelle on puisse l'utiliser (500°) compte tenu de l'intervention du cracking.

Dans ces conditions, l'activité de ces agents catalytiques ne se trouve plus fondamentalement sous la dépendance de la vitesse de réduction des oxydes mixtes qui les engendrent, elle est également tributaire de leur taux de réduction. Pour cette raison, nous ne pouvons pas établir de corrélation : Activité - vitesse de réduction.

f) Conclusion

L'alumine retarde beaucoup la réduction de l'oxyde de fer. Les catalyseurs, même pauvres en promoteur, ne sont complètement réduits qu'à des températures très élevées, leur résistance thermique est très grande et comparable à celle des mélanges Ni-Mn, Co-Cr ou Co-Mn. Aussi, l'activité maxima des catalyseurs fer-aluminium est-elle située à des températures supérieures à 500° .

L'effet de cracking nous interdisant, par ailleurs, d'opérer au-dessus de 500° nous obtenons des courbes de variation du taux de déshydrogénation en fonction de la température, qui sont toutes croissantes.

Les mélanges fer-aluminium se présentent, néanmoins, comme de très bons agents déshydrogénants, puisque le meilleur rendement, qui est obtenu à 500° avec le catalyseur Fe-50Al50 est de 90 pour cent. Nous pouvons donc considérer ces agents catalytiques comme supérieurs aux catalyseurs classiques nickel-chrome et d'activité sensiblement comparable à celle des catalyseurs cobalt-chrome. Ce fait est d'autant plus intéressant que les mélanges Fe-Al sont d'un prix de revient très inférieur à ceux dans la composition desquels entre le nickel ou le cobalt.

CONCLUSIONS

1°) ETUDE D'AMÉLIORATION DE L'ACTIVITÉ DES CATALYSEURS EN DÉVELOPPANT MEILLEURES AUX TEMPÉRATURES AUXQUELLES NOUS LES AVONS PRÉCÉDEMMENT UTILISÉES

A partir d'une certaine température, les réactions de déshydrogénation sont accompagnées de réactions de dégradation. Ce phénomène conduit à ne pas dépasser une certaine température de déshydrogénation. Nous avons vu, précédemment, qu'à cette température, les catalyseurs renfermant suffisamment de promoteurs pour être dotés d'une grande résistance thermique sont, en général, totalement réduits. Il en résulte pour eux une activité inférieure à celle que l'on peut attendre de catalyseurs entièrement réduits.

Or, si le cracking nous contraint à ne pas augmenter la température de déshydrogénation, théoriquement du moins, rien ne nous empêche de réduire les catalyseurs à grande stabilité thermique, à températures élevées, puis d'effectuer la déshydrogénation, à température inférieure, sur un catalyseur ainsi préparé, en le maintenant sous courant d'hydrogène.

Evidemment, le catalyseur préparé à haute température sera toujours soumis à la température élevée pendant une période de chauffage afin de se placer dans les conditions les plus favorables à la déshydrogénation.

Nous avons mis cet artifice en application pour tenter d'améliorer les activités des catalyseurs que nous avons utilisés précédemment sous un état de réduction incomplète.

REMARQUE : En réalité, nous n'avons pas pu procéder à ces études de réduction à des températures supérieures à 560° . En effet, au-dessus de $550-560^{\circ}$, les tubes à catalyse se déforment sous l'action de la chaleur et l'on est pratiquement dans l'obligation de les remplacer à chaque expérience.

1°- CAS DES CATALYSEURS Ni-Cr

Nous avons soumis les oxydes mixtes nickel-chrome renfermant plus de 50 pour cent de chrome (sans toutefois l'oxyde de chrome est totalement réduit, à 1200°) à des essais de réduction à 500 et 560° . Nous avons, ainsi, obtenu une réduction plus avancée de ces mélanges et une augmentation appréciable de l'activité des catalyseurs correspondants. Toutefois, les activités obtenues sont encore dépassées celle qui correspond au taux de déshydrogénation de 77,3 pour cent précédemment atteint avec le catalyseur $\text{Ni}_{50}\text{Cr}_{50}$ préparé et utilisé à 180° .

Le catalyseur $\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{80}$, qui présentait initialement un taux de déshydrogénation de 32 pour cent, quand il est préparé et utilisé à 450° , ne conduit qu'à

un rendement de 90 pour cent, quand il est préparé par réduction à 500°, puis utilisé à 460°.

L'artifice que nous avons imaginé est donc efficace dans le cas des catalyseurs nickel-chrome, mais son efficacité n'est pas suffisante pour qu'il soit intéressant de l'utiliser.

2°- CAS DES CATALYSEURS Ni-Al et Ni-V

La réduction des oxydes mixtes nickel-aluminium et nickel-vanadium, à des températures supérieures à celles d'utilisation du catalyseur correspondant, est d'un faible intérêt. En effet :

- d'une part, à la température maximum d'utilisation permise par l'effet de cracking, parmi ces mélanges, seuls sont incomplètement réduits, les catalyseurs renfermant plus de 80 pour cent de promoteur.
- d'autre part, en les utilisant comme nous l'avons fait, précédemment, ces deux types de mélanges nous ont permis de déshydrogéner totalement le cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle.

3°- CAS DES CATALYSEURS Ni-Mn

Nous avons vu qu'à 500°, les oxydes mixtes nickel-manganèse sont, pratiquement, tous incomplètement réduits. Il était donc particulièrement intéressant de les réduire, à température plus élevée, en vue d'améliorer l'activité des catalyseurs correspondants.

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Nous avons procédé, à 560°, à la réduction de divers oxydes mixtes nickel-manganèse. Les résultats obtenus sont traduits par le graphique de la figure 42 page 95, où nous avons tracé, outre les courbes expérimentales, les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction simultanée de NiO en Ni et de Mn_2O_3 en MnO .

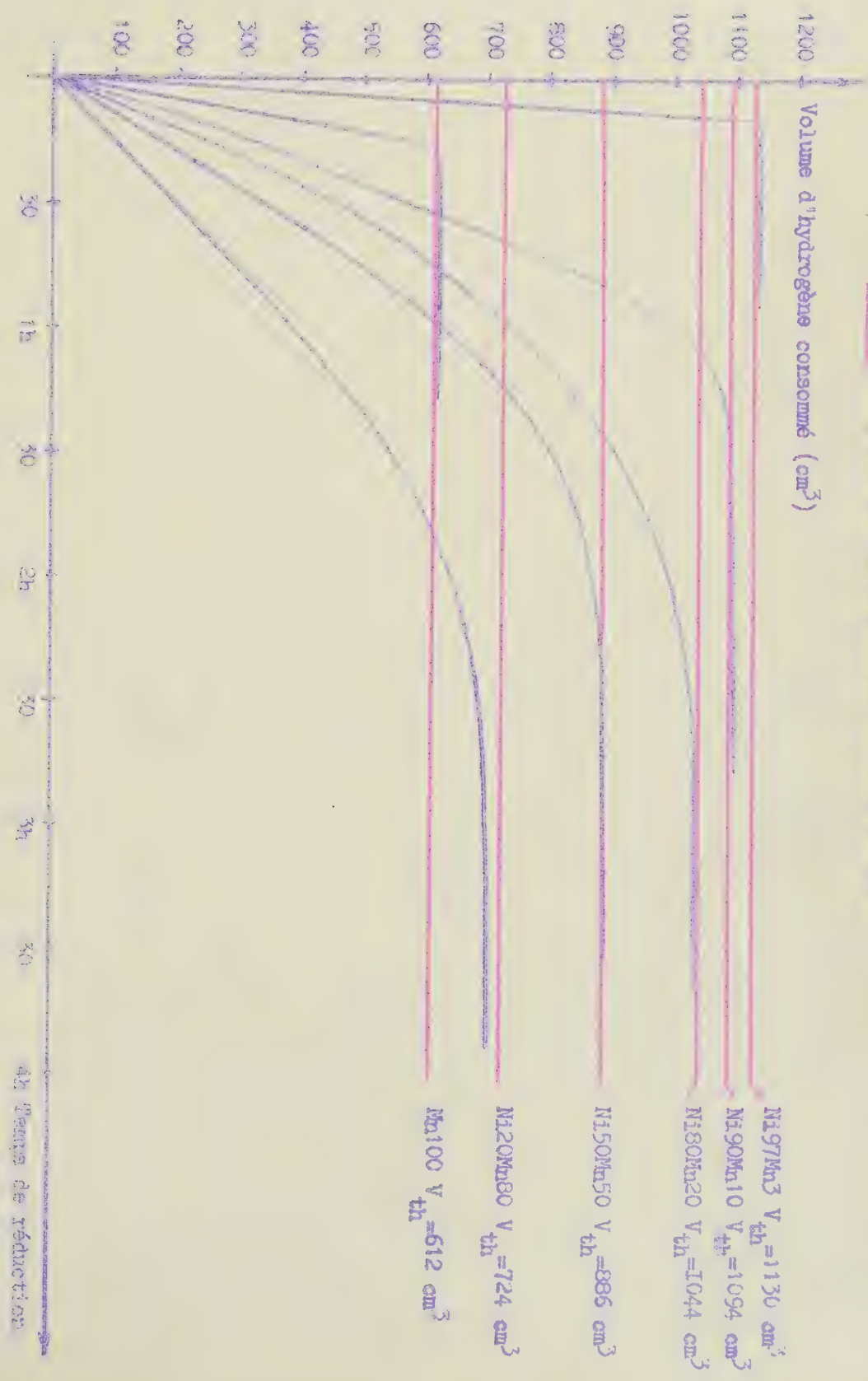
Afin de pouvoir comparer les résultats avec commodité, nous avons tracé les courbes des pourcentages d'oxydes réductibles réduits en fonction du temps, en partant des quantités d'hydrogène consommées. Ces courbes, groupées figure 43 page 96, permettent de constater :

- qu'à 550°, tous les oxydes mixtes renfermant moins de 80 pour cent de manganèse sont à peu près entièrement réduits à l'état de Ni-MnO
- mais, qu'à cette température, la réduction n'a pas lieu d'autant plus rapidement que le catalyseur renferme moins de promoteur.

L'oxyde mixte correspondant au catalyseur $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ se réduit totalement à l'état de Ni-MnO en 2h 20 (vitesse moyenne de réduction : 0,74 pour cent d'oxydes réductibles réduits par minute)

L'oxyde mixte correspondant au catalyseur $\text{Ni}_{80}\text{Mn}_{20}$, moins riche en promoteur que le précédent qui devrait normalement se réduire plus rapidement, n'est cependant totalement réduit qu'après 2h 45 (vitesse moyenne

Fig. 42 Réduction des oxydes mixtes Ni-Mn à $t^0 = 560^0$



Fourcentage d'oxydes réductibles réduits

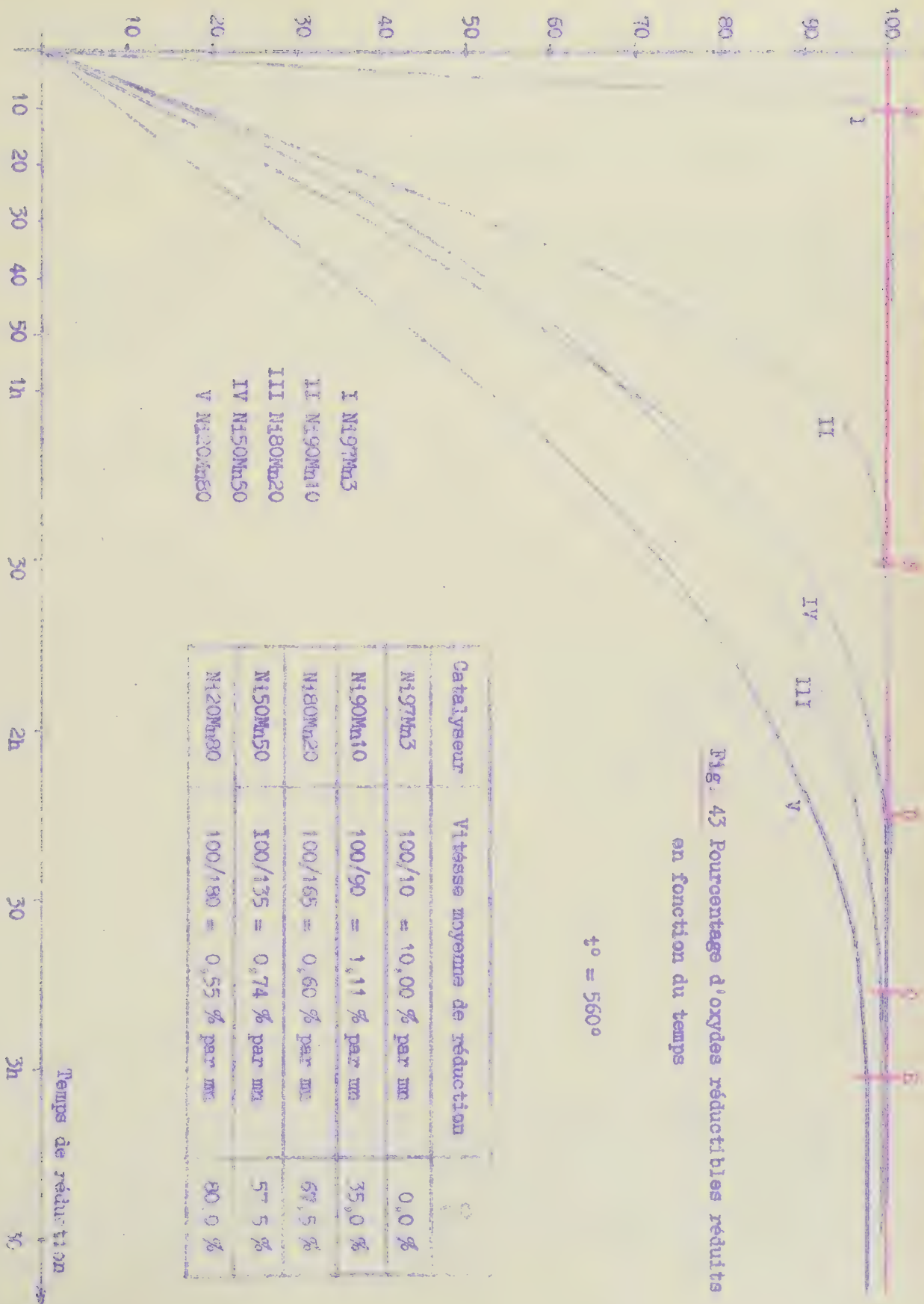


Fig. 43 Pourcentage d'oxydes réductibles réduits en fonction du temps

$t^{\circ} = 560^{\circ}$

Catalyseur	Vitesse moyenne de réduction	
Ni97Mn3	100/10 = 10,00 % par mn	0,0 %
Ni90Mn10	100/90 = 1,11 % par mn	35,0 %
Ni80Mn20	100/165 = 0,60 % par mn	67,5 %
Ni50Mn50	100/135 = 0,74 % par mn	57,5 %
Ni20Mn80	100/180 = 0,55 % par mn	80,0 %

de réduction : 0,60 pour cent d'oxydes réductibles réduits par minute)

Ce fait correspond tout à fait à l'anomalie que nous avons signalée lors de l'étude de la réduction de ces mélanges à 500° (voir page 62).

b) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Après avoir réduit les oxydes mixtes nickel-manganèse à 560°, nous les avons ramenés à 500° et utilisés à la déshydrogénation du cyclohexyl toluène à cette température. L'utilisation de nombreux mélanges de richesse en manganèse comprise entre zéro (Ni pur) et cent (Mn pur) nous a permis de dresser le tableau ci-dessous où nous avons également rappelé les taux de déshydrogénation obtenus à 500° après réduction à cette dernière température.

Catalyseurs	A	B
Ni100	0	0
Ni95Mn5	0	21,5
Ni90Mn10	21,0	40,4
Ni80Mn20	37,4	62,0
Ni75Mn25	69,5	66,1
Ni70Mn30	68,5	68,9
Ni60Mn40	65,3	-
Ni55Mn45	59,6	-
Ni50Mn50	57,5	72,0
Ni45Mn55	57,5	-
Ni40Mn60	58,5	71,4
Ni30Mn70	58,0	-
Ni20Mn80	60,2	67,9
Ni10Mn90	60,0	57,5
Mn100	0	21,0

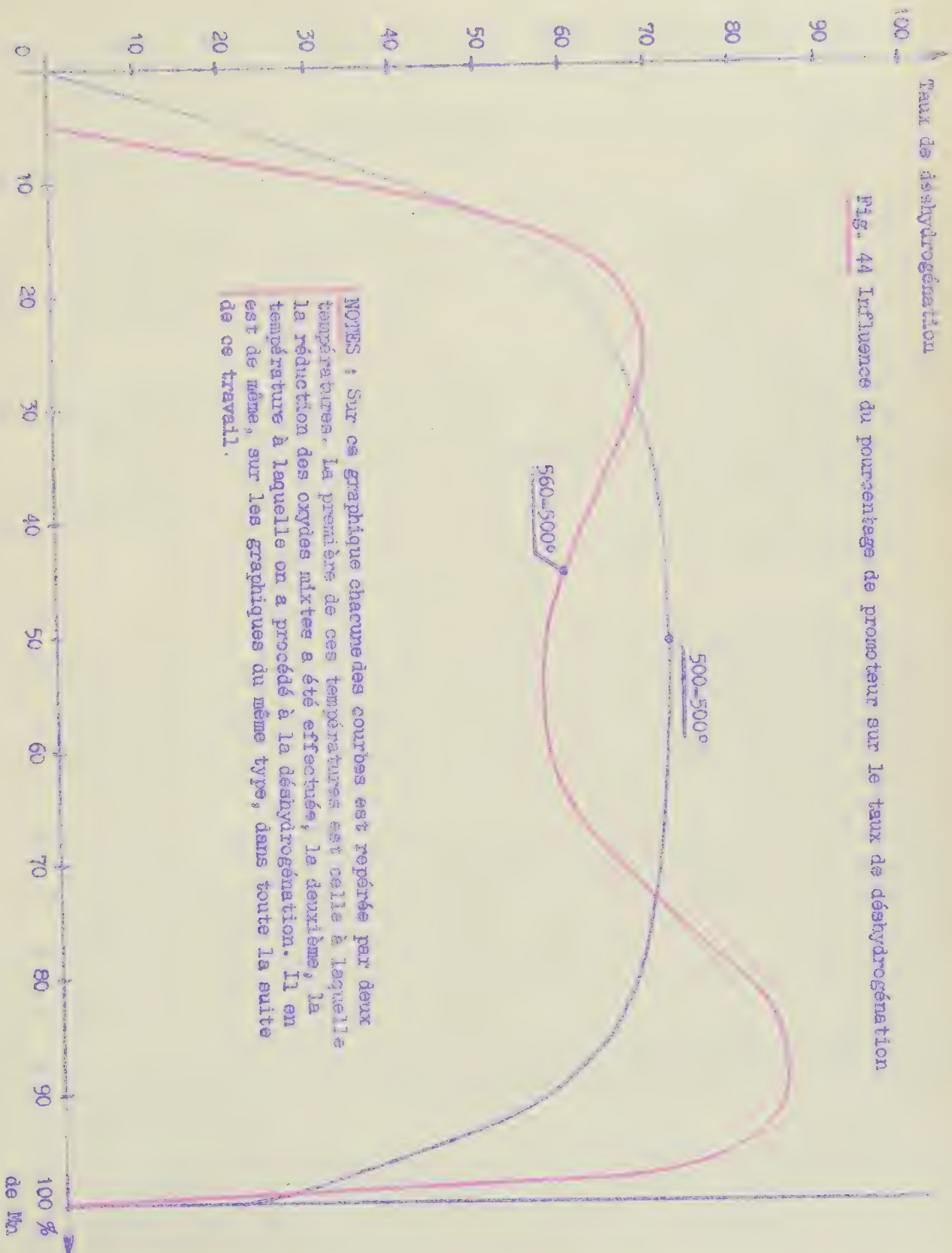
NOTE : Nous rappelons que les valeurs qui figurent dans ce tableau ont été obtenues en prenant la moyenne de deux mesures comme nous l'avons indiqué au Chapitre II page 28.

(A) Taux de déshydrogénation obtenu à 500° après réduction à 560°

(B) Taux de déshydrogénation obtenu à 500° après réduction à 500°

D'après ce tableau nous avons tracé le graphique de la figure 44 page 93. Celui-ci nous permet de constater :

Fig. 44 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



NOTES : Sur ce graphique chacune des courbes est repérée par deux températures. La première de ces températures est celle à laquelle la réduction des oxydes mixtes a été effectuée, la deuxième, la température à laquelle on a procédé à la déshydrogénation. Il en est de même, sur les graphiques du même type, dans toute la suite de ce travail.

- que le nickel pur, l'oxyde de manganèse MnO pur, que les catalyseurs renfermant moins de 5 pour cent de promoteur sont totalement inactifs après réduction à 560° .
- que l'activité des catalyseurs renfermant de 28 à 73 pour cent de manganèse diminue lorsque la réduction des oxydes mixtes correspondants est effectuée à 560° au lieu de 500° .
- que le meilleur taux de déshydrogénation obtenu, après réduction à 560° , est de 85 pour cent et qu'il est atteint avec le mélange $Ni10Mn90$. En ce sens, les résultats sont donc nettement améliorés par rapport à ceux obtenus en réduisant les oxydes mixtes à 500° , puisque, dans ces conditions, notre meilleur rendement n'était que de 72 pour cent avec le catalyseur $Ni50Mn50$.

La courbe relative aux déshydrogénations effectuées après réduction à 560° (courbe tracée en rouge sur la figure 44) présente deux maxima. Ceci est en accord avec le fait que les catalyseurs ayant des compositions voisines de $Ni50Mn50$ se réduisent plus rapidement que ceux qui ont des compositions proches de $Ni80Mn20$ ou de $Ni20Mn80$, si on admet que l'activité catalytique varie en fonction de la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes, comme nous l'avons indiqué jusqu'ici. Nous allons, d'ailleurs, montrer qu'il en est bien ainsi :

c) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

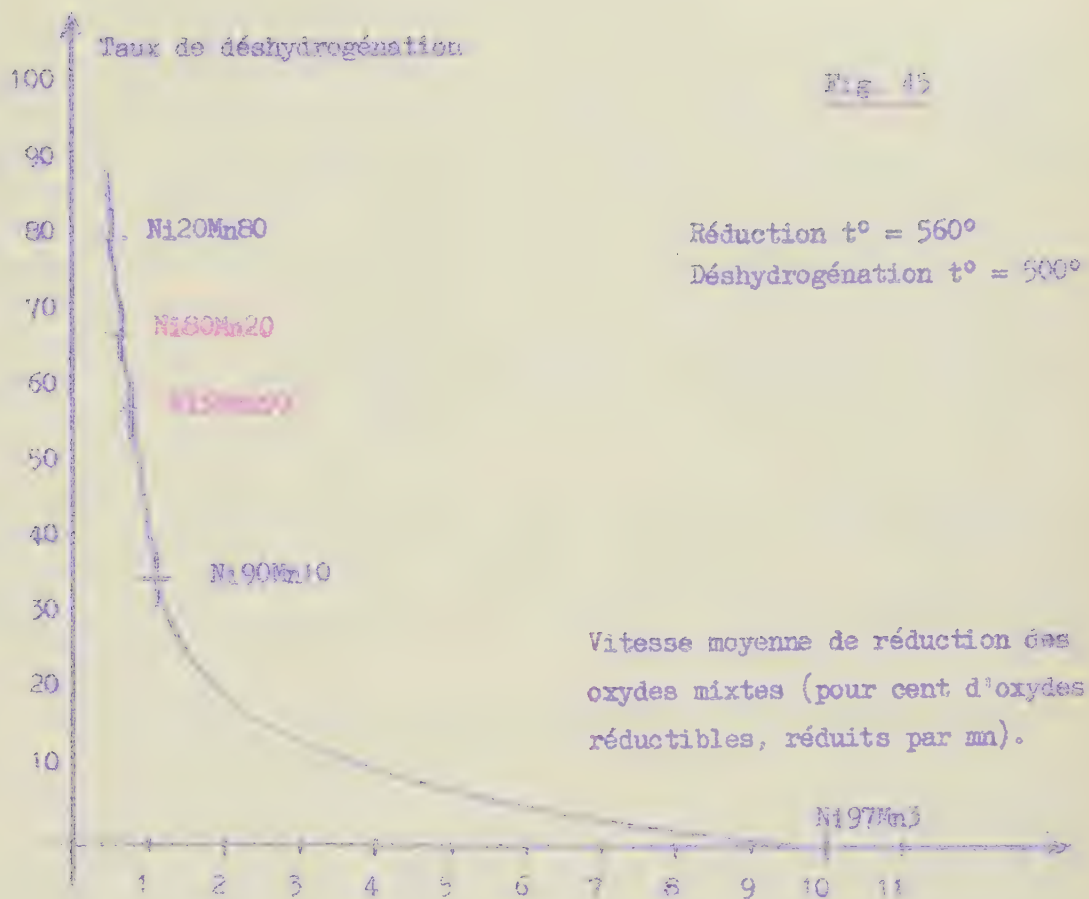
A propos des oxydes mixtes qui se réduisent totalement à l'état de $Ni-MnO$ à 560° , nous avons pu, en procédant, comme nous l'avons fait précédemment, pour d'autres catalyseurs, obtenir les valeurs qui sont rassemblées dans le tableau de la figure 43 page 96. D'après ce tableau, nous avons tracé la courbe de la figure 45 page 100. Cette courbe montre nettement que le taux de déshydrogénation obtenu à l'aide d'un catalyseur est d'autant plus grand que la réduction de l'oxyde mixte qui a fourni ce catalyseur, a eu lieu plus lentement.

Il est particulièrement intéressant de noter que les points relatifs aux mélanges $Ni80Mn20$; $Ni50Mn50$; $Ni20Mn80$ se placent parfaitement sur cette courbe. Les maxima d'activité correspondant aux catalyseurs $Ni80Mn20$ et $Ni20Mn80$ peuvent donc s'interpréter par le fait que les réductions des oxydes, qui conduisent à ces catalyseurs, ont lieu plus lentement que celles des oxydes mixtes de compositions voisines de $Ni50Mn50$.

Restent à expliquer les perturbations importantes des vitesses de réduction.

Il nous semble que celles-ci peuvent résulter de la formation d'un composé intermédiaire entre NiO et Mn_2O_3 . Un tel composé pourrait être le manganite de nickel Mn_2O_4Ni qu'on peut écrire $Mn_2O_3 \cdot NiO$ en mettant en évidence sa structure spinellée.

On trouve, d'ailleurs, dans la littérature chimique des courbes de variation d'activité de catalyseurs mixtes de déshydrogénation en fonction de leur composition qui présentent deux maxima. Ce serait par exemple, le cas d'après LUYTEN et VLEIGHERE (45) pour les catalyseurs binaires suivants :



et les auteurs attribuent précisément le phénomène à la formation de composés intermédiaires.

4°- CAS DES CATALYSEURS Co-Cr

Les oxydes mixtes cobalt-chrome se classent en deux catégories vis-à-vis de leur réduction à 500° .

1°- Ceux qui renferment moins de 10 pour cent de promoteur, qui passent quantitativement à l'état de $\text{Co-Cr}_2\text{O}_3$. Oxydes qui conduisent donc à des catalyseurs dont on ne peut espérer améliorer l'activité par réduction à température plus élevée.

2°- Ceux qui renferment plus de 10 pour cent de promoteur qui ne se réduisent pas totalement à l'état de $\text{Co-Cr}_2\text{O}_3$. Il est intéressant de traiter ces mélanges à température plus élevée, car on ne peut espérer en réaliser une meilleure réduction, c'est-à-dire, obtenir une activité supérieure pour les catalyseurs correspondants.

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Nous avons repris à 560°, la réduction des oxydes mixtes cobalt-chrome. Les résultats obtenus sont traduits par le graphique de la figure 46 page 102 où nous avons rassemblé toutes les courbes expérimentales et tracé les horizontales correspondant à la consommation théorique d'hydrogène, pour la réduction complète de l'oxyde de cobalt dans tous les mélanges.

Cette étude nous a permis de constater que la réduction des oxydes mixtes riches en promoteur est nettement plus avancée à 560° qu'à 500°.

Afin de pouvoir commodément comparer les résultats, nous avons tracé, en partant des quantités d'hydrogène consommées, le faisceau de courbes des pourcentages d'oxyde de cobalt réduit en fonction du temps dans les différents mélanges. C'est cet ensemble de courbes qui constitue le graphique de la figure 47 page 103. Il nous permet de conclure :

- qu'à 560°, l'oxyde de cobalt est entièrement réduit dans tous les oxydes mixtes renfermant au plus 25 pour cent d'oxyde de chrome, mais l'est toujours incomplètement dans les mélanges plus riches en promoteur.
- que la réduction a lieu d'autant plus rapidement que les mélanges sont plus pauvres en oxyde de chrome.

b) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Nous avons réduit à 560° différents oxydes mixtes renfermant des pourcentages de promoteur allant de zéro (Co pur) à cent (Cr pur) et nous les avons utilisés pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène, après les avoir ramenés à 500° sous courant d'hydrogène. Nous avons noté les taux de déshydrogénation obtenus avec les différents mélanges, ce qui nous a permis de tracer la courbe (en rouge) de la figure 48 page 104. Sur cette même figure, nous avons reproduit (en bleu) la courbe obtenue après réduction à 500°.

Ce graphique, comme nous pouvions le prévoir, met en évidence une augmentation intéressante de l'activité des catalyseurs renfermant plus de 10 pour cent d'oxyde de chrome, augmentation consécutive à l'amélioration du degré de réduction des oxydes mixtes correspondants.

Le meilleur taux de déshydrogénation est obtenu, dans ces conditions, avec le catalyseur Co75Cr25 qui provoque un rendement de transformation de 100 pour cent. Rappelons qu'en réduisant les oxydes mixtes à 500°, le meilleur rendement n'était que de 97 pour cent avec le catalyseur Co90Cr10.

c) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

Pour les mélanges qui renferment moins de 25 pour cent de promoteur, dans lesquels l'oxyde de cobalt se réduit totalement à 560°, nous pouvons établir, ici encore, que l'activité catalytique est d'autant plus élevée que la vitesse de réduction de l'oxyde mixte qui a fourni un catalyseur est plus petite. C'est ce que traduit la courbe de la figure 49 page 105.

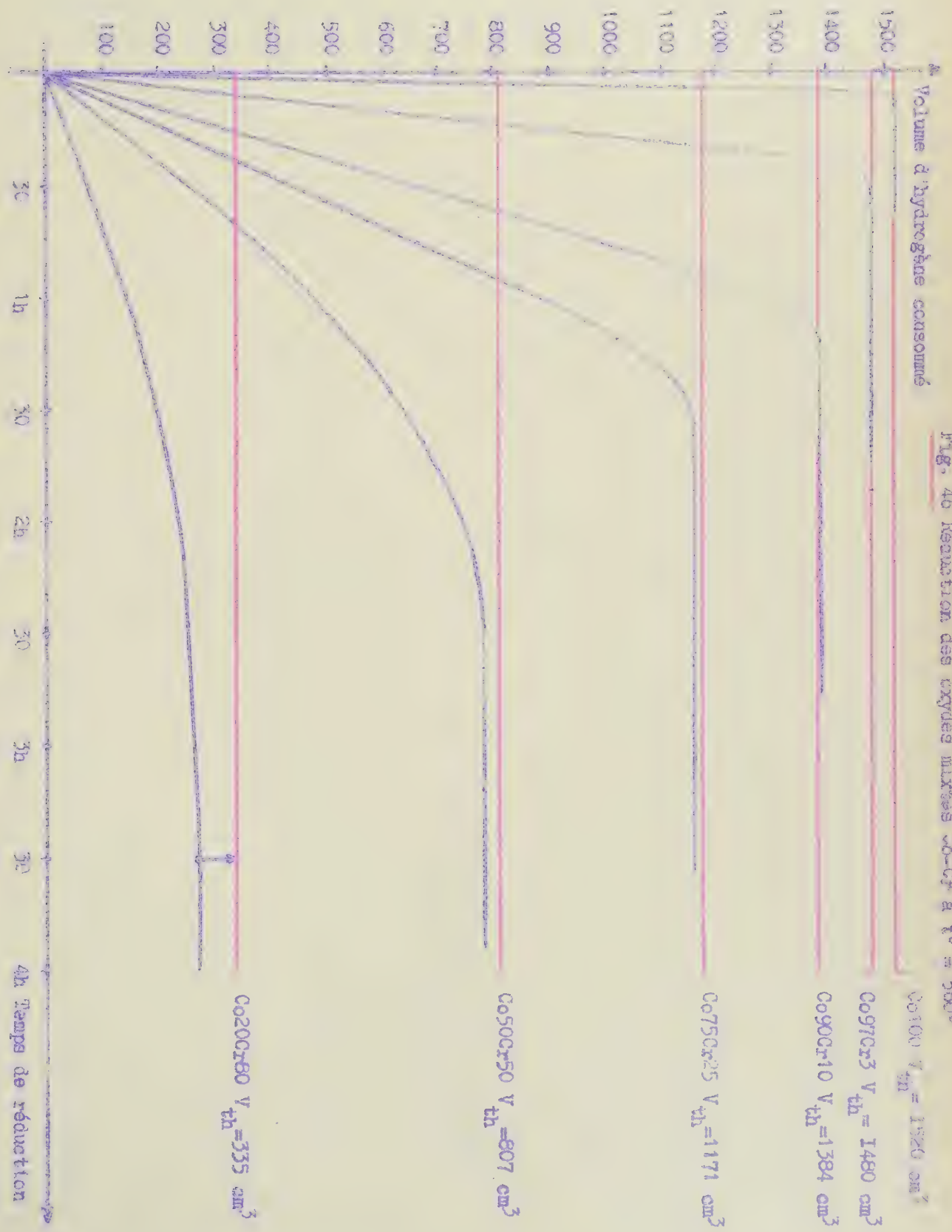


Fig. 46 Réduction des oxydes mixtes Co-Cr à 10^{-5} bar

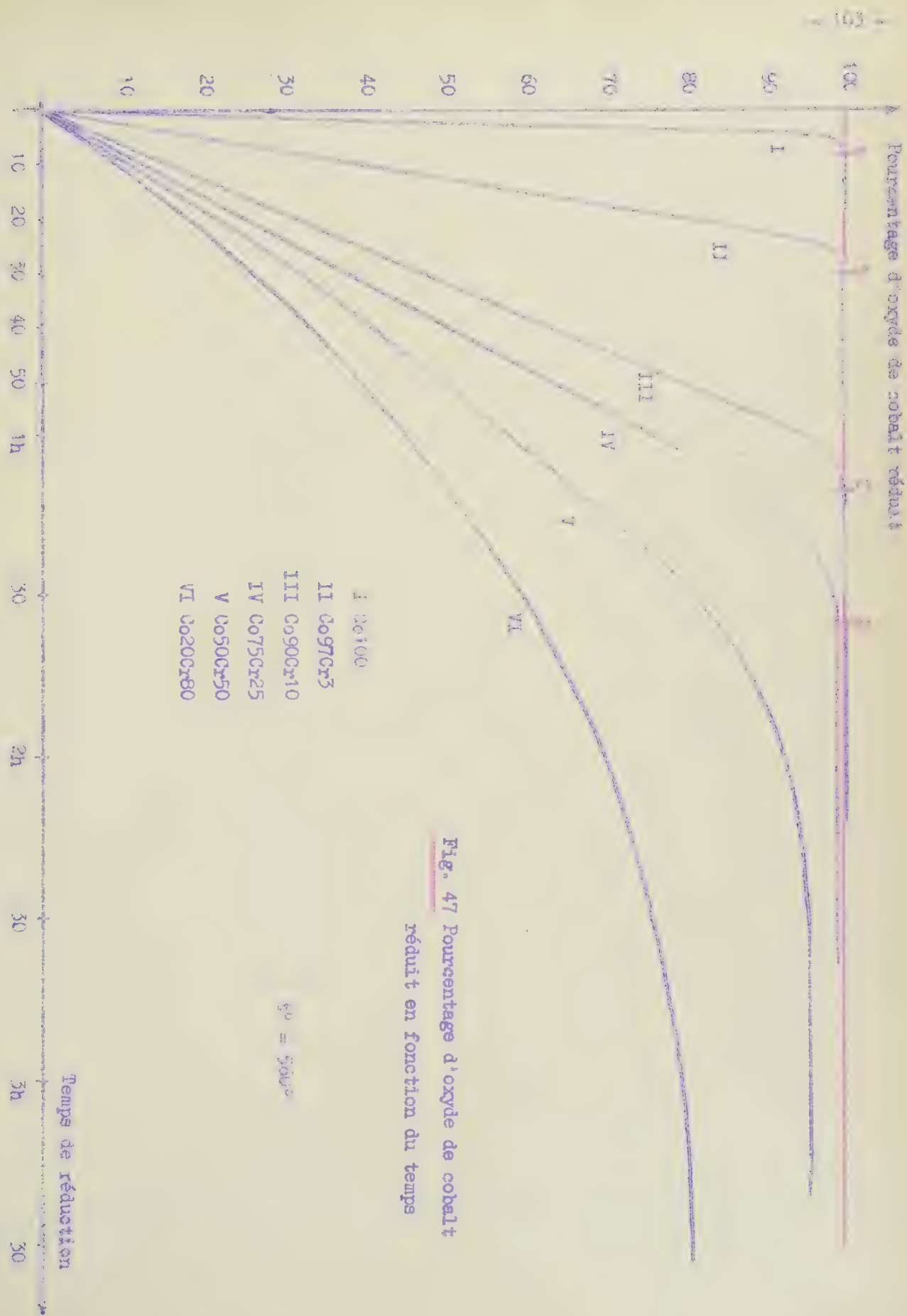
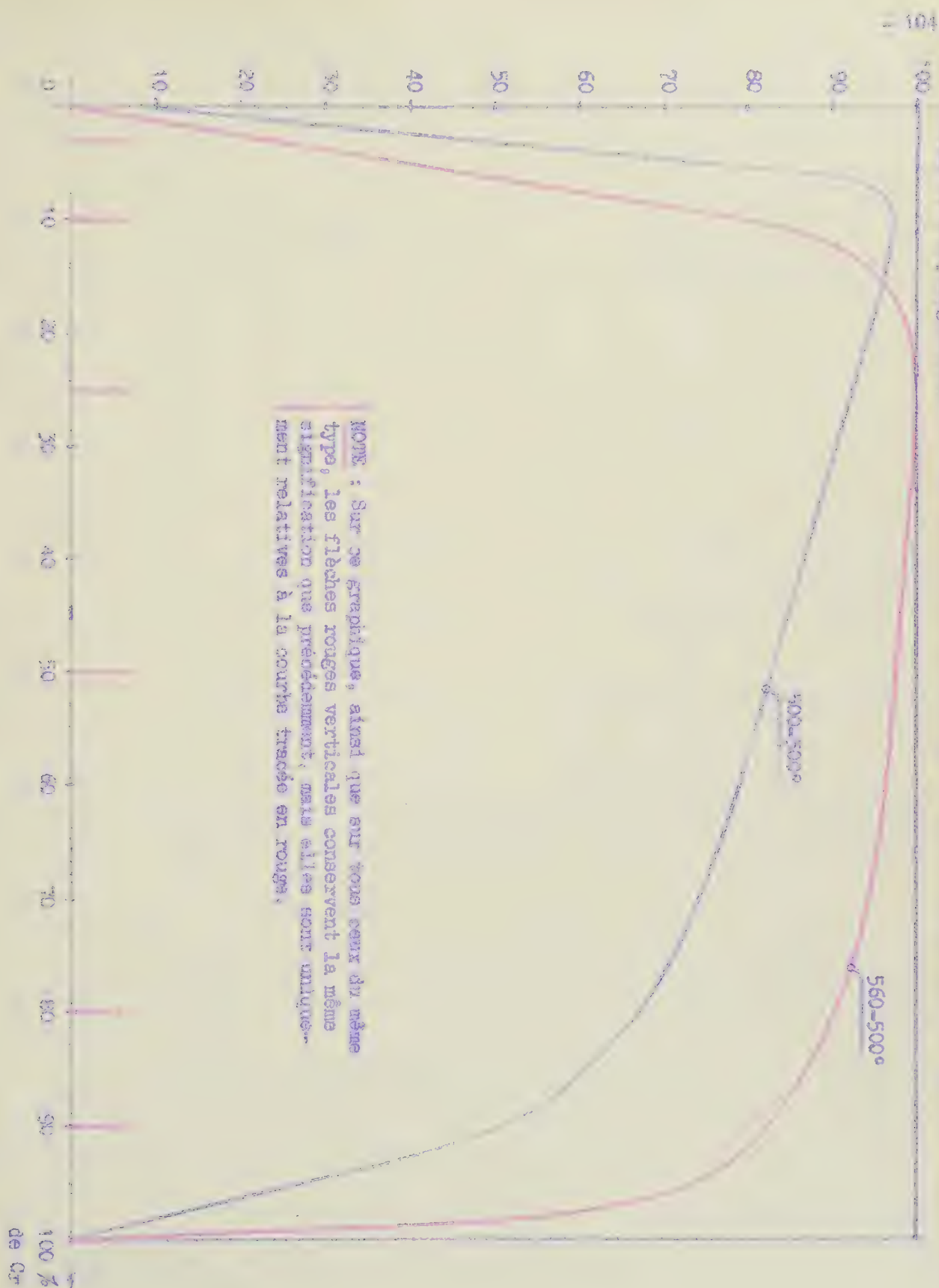


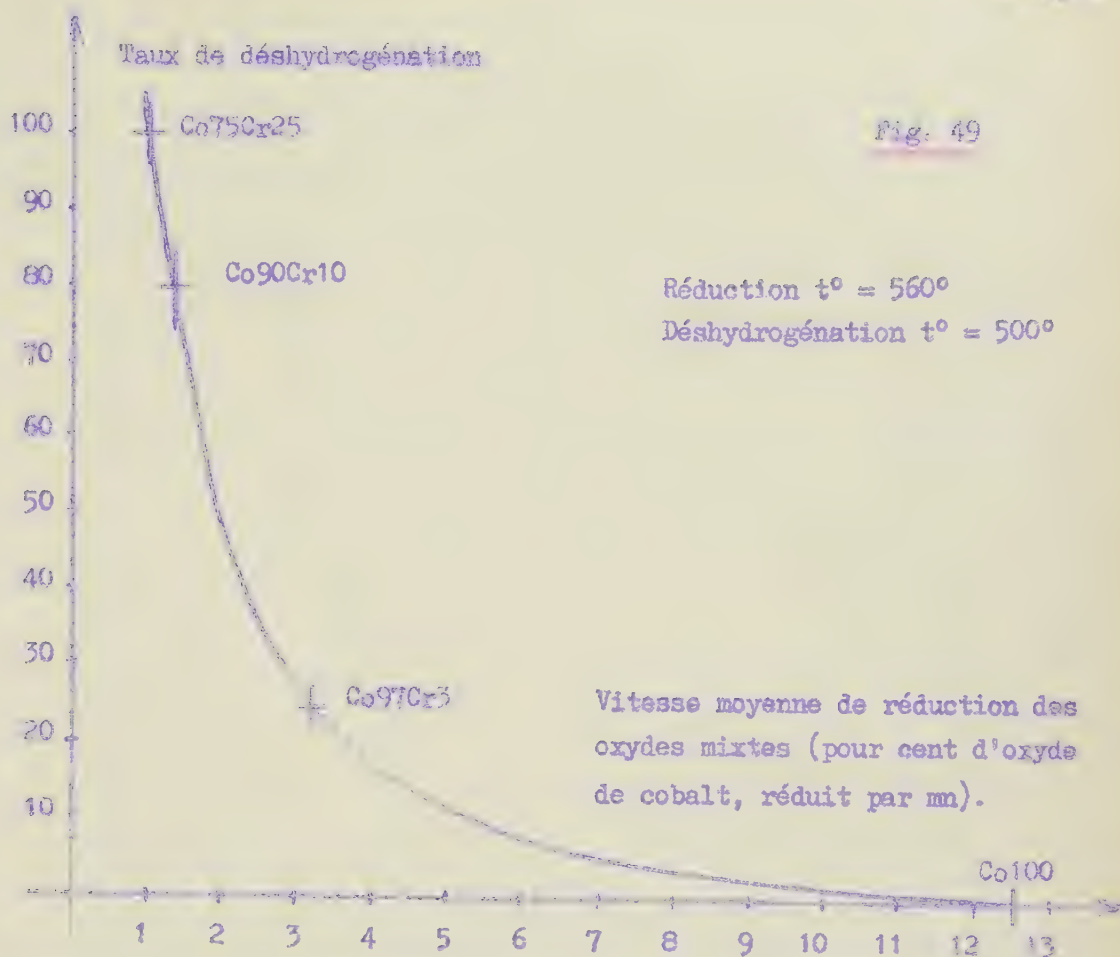
Fig. 47 Pourcentage d'oxyde de cobalt
réduit en fonction du temps

$t_{50} = 5000^{\circ}$

Fig. 48 Influence de pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



NOTE : Sur ce graphique, ainsi que sur tous ceux du même type, les flèches rouges verticales conservent la même signification que précédemment, mais elles sont uniquement relatives à la courbe tracée en rouge.



Pour les raisons que nous avons déjà maintes fois exposées, nous ne pouvons pas envisager de corrélation : vitesse de réduction, activité, pour les mélanges plus riches que 25 pour cent en oxyde de chrome dans lesquels l'oxyde de cobalt se réduit incomplètement même à 560° .

5°- CAS DES CATALYSEURS Co-Mn

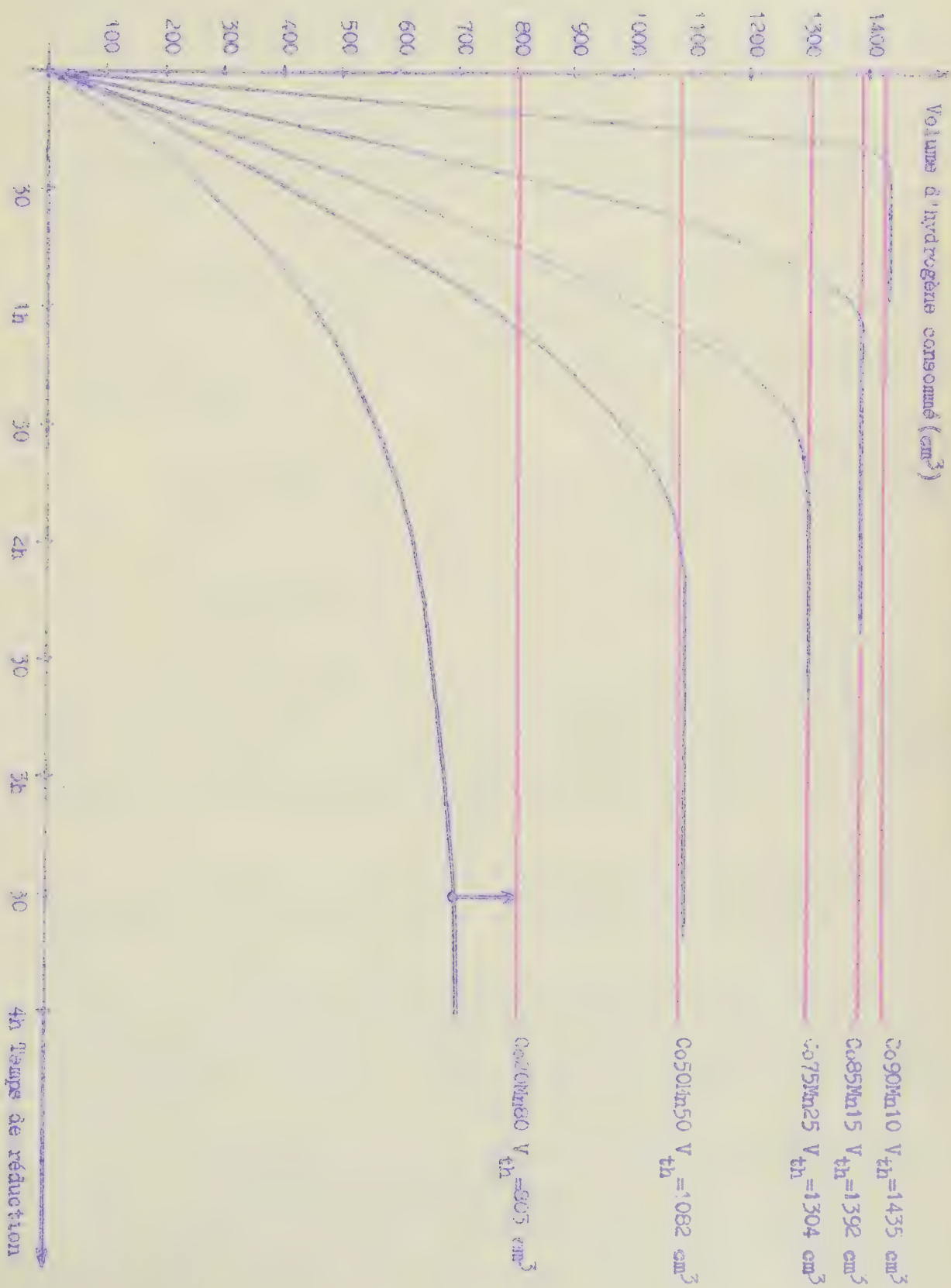
Nous avons vu qu'à 490° (température d'utilisation maximum permise par l'effet de cracking pour les mélanges cobalt-manganèse), seuls les oxydes mixtes renfermant moins de 25 pour cent de promoteur se réduisent intégralement à l'état de Co-MnO.

Nous pouvons donc espérer améliorer l'activité de tous les catalyseurs plus riches que 25 pour cent en promoteur, en réduisant les oxydes mixtes correspondants à des températures supérieures à 490° .

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Nous avons procédé à la réduction des oxydes mixtes cobalt-manganèse à 560° . Le graphique de la figure 50 page 106 groupe les courbes expérimentales qui traduisent nos résultats, nous y avons fait figurer les horizontales qui correspondent à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction simultanée de

Fig. 30 Réduction des oxydes mixtes Co-Mn à $t^{\circ} = 560^{\circ}$



Co_3O_4 à l'état de Co et de Mn_2O_3 à l'état de MnO.

Ce graphique nous permet de constater que les oxydes mixtes renfermant entre 25 et 50 pour cent de promoteur qui ne sont pas totalement réduits à l'état de Co-MnO à 490° le sont à 560° .

Pour comparer plus aisément les résultats obtenus à propos des différents mélanges, nous avons tracé, ici encore, en partant des quantités d'hydrogène consommées, les courbes des pourcentages d'oxydes réductibles réduits en fonction du temps. Ces courbes sont rassemblées sur la figure 51 page 108. Elles nous permettent de constater qu'à 560° :

- tous les oxydes mixtes cobalt-manganèse renfermant moins de 50 pour cent, environ, de manganèse se réduisent à l'état de Co-MnO, alors que les mélanges plus riches se réduisent beaucoup moins complètement;
- que la réduction est d'autant plus rapide que les mélanges sont moins riches en oxyde de manganèse. La réduction des oxydes mixtes pauvres en promoteur a même lieu particulièrement vite.

Il suffit de 24 minutes pour que l'oxyde mixte correspondant au catalyseur $\text{Co}_{90}\text{Mn}_{10}$ passe quantitativement à l'état de Co-MnO; alors qu'il faut 1h 10 pour que l'oxyde mixte correspondant au catalyseur $\text{Co}_{90}\text{Cr}_{10}$ se réduise totalement à l'état de Co- Cr_2O_3 .

b) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Après avoir réduit à 560° les différents mélanges d'oxydes renfermant des pourcentages de manganèse compris entre zéro (Co pur) et cent (Mn pur), nous les avons ramenés à 490° , sous courant d'hydrogène et utilisés à la déshydrogénation du cyclohexyl toluène à cette température. Les taux de déshydrogénation obtenus avec ces différents catalyseurs nous ont permis de tracer la courbe (en rouge) de la figure 52 page 109. Nous avons également reproduit (en bleu), sur cette figure, la courbe obtenue après réduction à 490° .

Comme nous pouvions le prévoir, le graphique obtenu nous permet de constater une nette augmentation des rendements atteints à l'aide des catalyseurs plus riches que 25 pour cent en promoteur, augmentation consécutive à l'amélioration de leur degré de réduction.

C'est le catalyseur $\text{Co}_{50}\text{Mn}_{50}$ qui, après réduction à 560° , provoque la meilleure déshydrogénation avec un rendement de transformation de 71 pour cent, alors que le meilleur rendement obtenu après réduction à 490° n'était que de 61,5 pour cent avec le catalyseur $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}$. Les catalyseurs cobalt-manganèse ont donc une activité très inférieure à celle des mélanges cobalt-chrome, même après réduction à 560° .

c) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

En procédant comme nous l'avons fait précédemment pour d'autres catalyseurs, nous avons pu tracer la courbe de la figure 53 page 110 qui traduit la

Pourcentage d'oxydes réductibles réduits

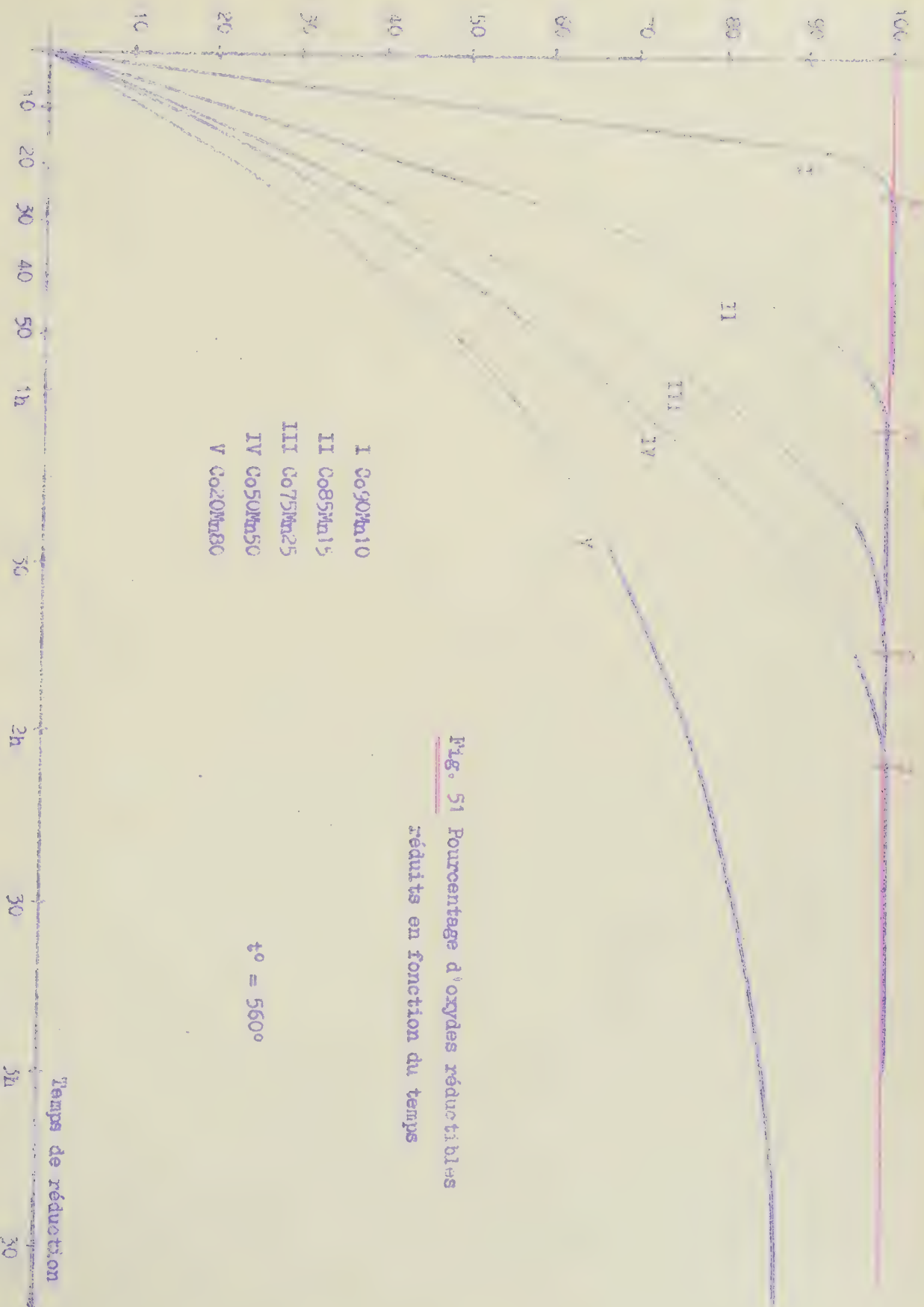
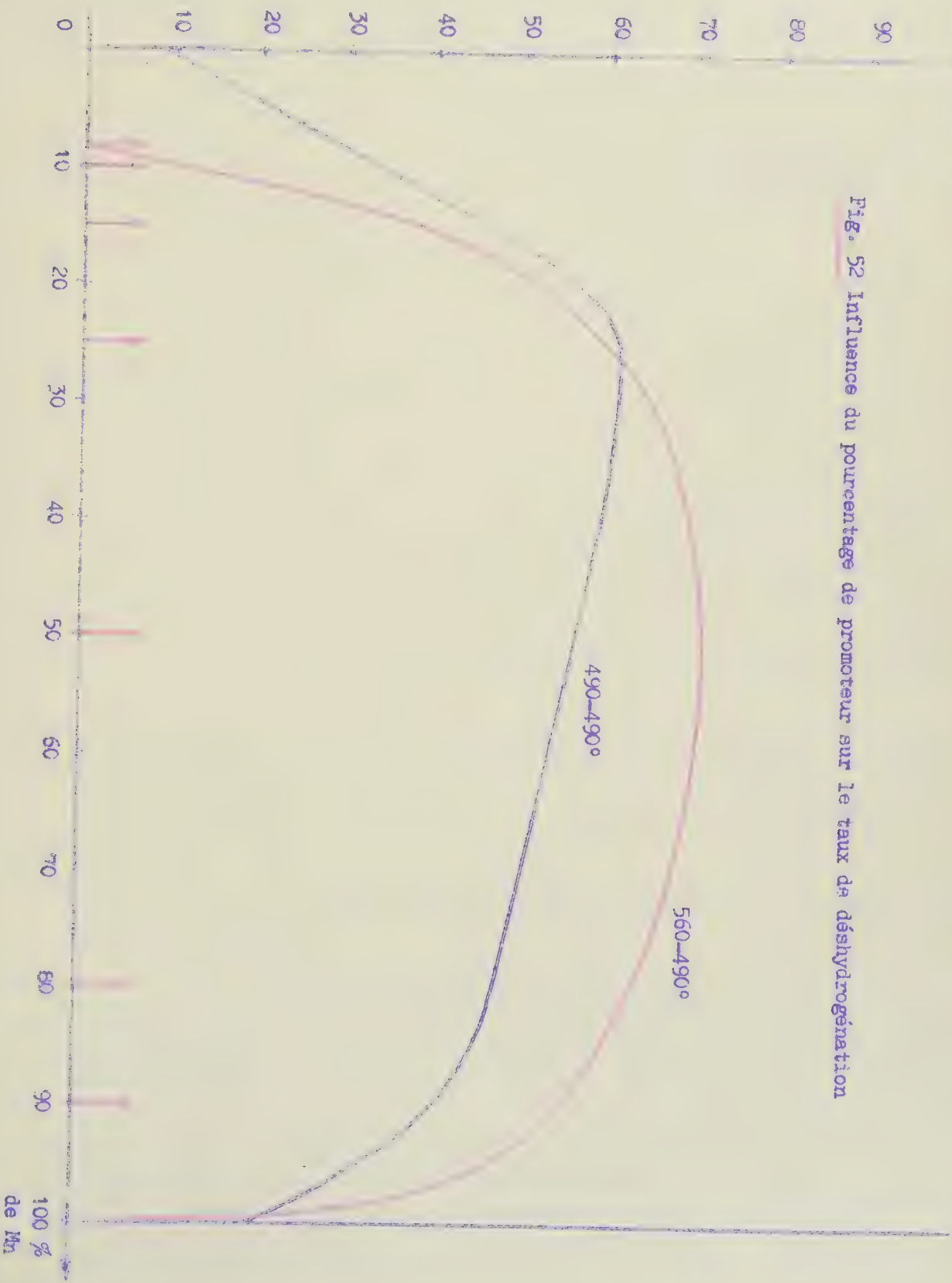
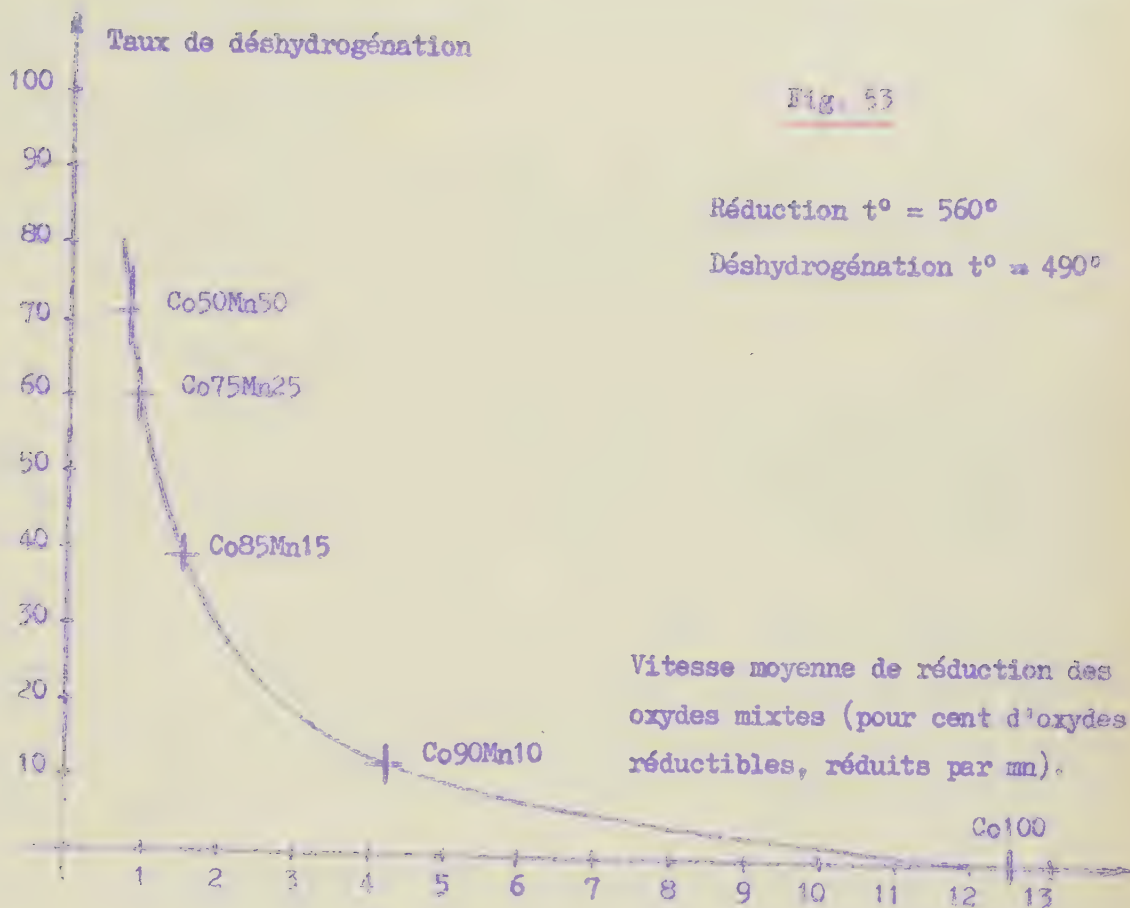


Fig. 51 Pourcentage d'oxydes réductibles réduits en fonction du temps

Taux de déshydrogénation

Fig. 52 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation





relation entre la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes cobalt-manganèse qui se réduisent totalement à l'état de Co-MnO et l'activité des catalyseurs auxquels ils conduisent.

A propos de cette relation, nous pouvons, à 560° , distinguer trois catégories de catalyseurs :

1^o- les mélanges renfermant moins de 8 pour cent de manganèse qui sont totalement inactifs parce qu'ils correspondent à des oxydes mixtes qui se réduisent trop rapidement;

2^o- les mélanges renfermant de 8 à 50 pour cent de manganèse qui sont actifs et correspondent à des oxydes qui passent quantitativement à l'état de Co-MnO mais beaucoup plus lentement que les précédents. La courbe de la figure 53 tracée à propos de ces mélanges indique qu'ils sont d'autant plus actifs que les vitesses moyennes de réduction des oxydes qui les ont engendrés ont été plus petites;

3^o- les mélanges renfermant plus de 50 pour cent de manganèse qui en moyenne sont doués d'activités comparables à celles des mélanges de la deuxième catégorie, mais qui correspondent à des oxydes qui ne se réduisent pas totalement à l'état de Co-MnO et atteignent des degrés de réduction qui varient avec leur composition. Il est impossible d'établir une corrélation : activité catalytique, vitesse de réduction, pour ces catalyseurs, parce que leur activité est, simulta-

nément, sous la dépendance de deux phénomènes : vitesse de réduction, mais aussi, taux de réduction.

6°- CAS DES CATALYSEURS Fe-Al

Les oxydes mixtes fer-aluminium, sont les mélanges les plus difficilement réductibles que nous ayons rencontrés. À 500°, l'oxyde de fer ne se réduit totalement dans aucun d'entre eux. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier leur réduction à des températures plus élevées.

a) Etude de la réduction des oxydes mixtes

Nous avons repris la réduction des oxydes mixtes fer-aluminium à 560°. Le graphique de la figure 54 page 112 traduit les résultats obtenus. Outre les courbes expérimentales, figurent, sur ce graphique, les horizontales qui correspondent à la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction de Fe_2O_3 à l'état de Fe dans les différents mélanges. Nous constatons alors qu'à 560° :

- la réduction est d'autant plus rapide et arrive à un stade d'autant plus proche de son terme que les mélanges considérés sont moins riches en alumine,
- l'oxyde de fer ne se réduit totalement que dans les mélanges pauvres en alumine (moins de 10 pour cent environ). Il est donc particulièrement difficile de le réduire en présence de ce promoteur. Néanmoins, à 560°, les taux de réduction de Fe_2O_3 sont améliorés dans tous les mélanges par rapport à ce qu'ils étaient à 500°.

b) Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation

Après réduction des différents oxydes mixtes renfermant de zéro (Fe pur) à cent pour cent de promoteur (Al pur), nous les avons ramenés à 500° sous courant d'hydrogène et utilisés à cette température pour déshydrogéner le cyclohexyl toluène. Les résultats de ces expériences sont traduits par la courbe (en rouge) de la figure 55 page 113. Sur cette figure, nous avons également reproduit (en bleu) la courbe obtenue après réduction à 500°. Nous pouvons ainsi constater, après réduction à 560° :

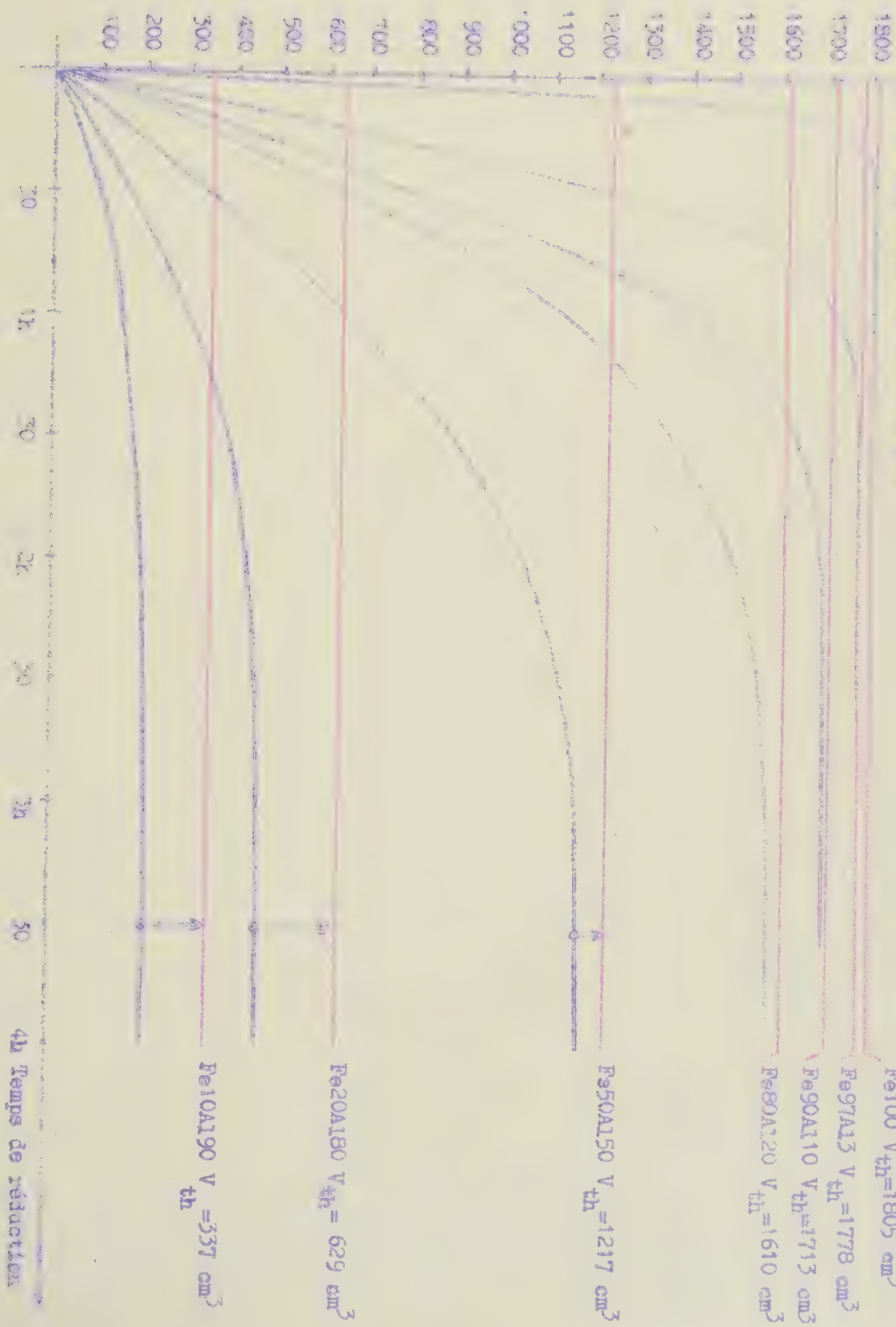
1°- une augmentation de l'activité de tous les catalyseurs mixtes, tout à fait en accord avec l'amélioration de la réduction de l'oxyde de fer des différents mélanges que nous avons signalée au précédent paragraphe;

2°- que tous les catalyseurs renfermant de 35 à 70 pour cent d'aluminium ont une excellente activité, puisqu'ils provoquent la déshydrogénation totale du cyclohexyl toluène en méthyl diphenyle. Rappelons que le meilleur rendement de transformation obtenu après réduction à 500° n'était que de 96 pour cent avec le catalyseur Fe50Al50.

c) Corrélation entre l'activité catalytique et la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes

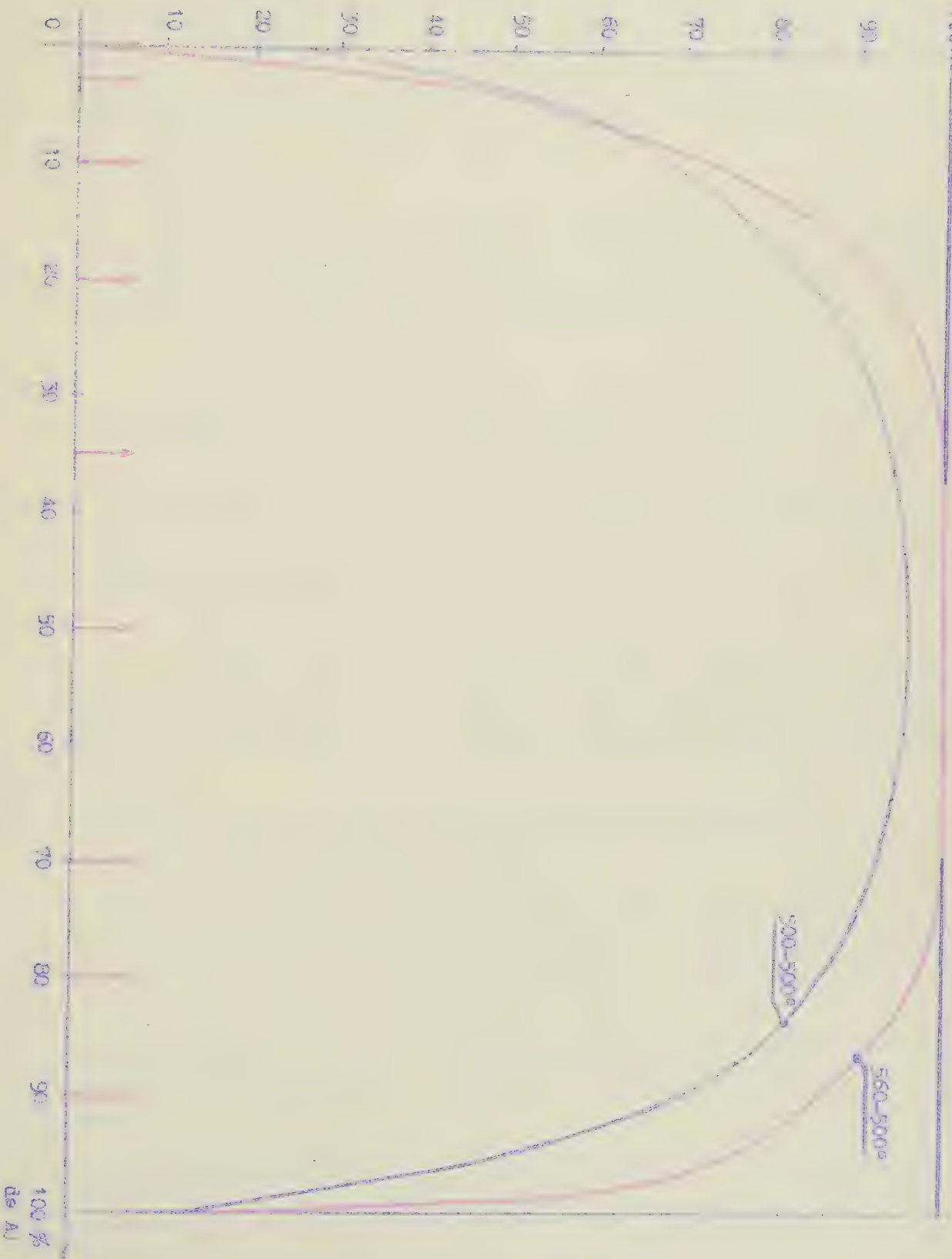
Fig. 54 Réduction des oxydes mixtes Fe-Al à 20 - 500°C

Volume d'hydrogène consommé (cm³)



4h Temps de réduction

Fig. 55 Influence du pourcentage de promoteur sur le taux de déshydrogénation



Pratiquement, même à 560° , les différents oxydes mixtes fer-aluminium atteignent des taux de réduction variables suivant leur composition. Aussi, est-il impossible d'établir une corrélation quantitative entre leur vitesse moyenne de réduction et l'activité des catalyseurs auxquels ils conduisent. En effet, l'influence des vitesses de réduction est masquée par le fait que ces vitesses sont relatives à des mélanges qui atteignent des taux de réduction différents.

7°- CONCLUSION :

Chaque fois qu'un catalyseur est insuffisamment réduit à la température de déshydrogénation maximum permise par l'effet de cracking, il est avantageux de le réduire à température plus élevée et de l'utiliser ensuite après l'avoir ramené à une température convenable. On améliore ainsi son état de réduction, ce qui, dans tous les cas, provoque une augmentation de son activité.

Nous avons ainsi obtenu des résultats particulièrement intéressants :

- a) dans le cas des catalyseurs Co-Cr et Fe-Al qui, par cet artifice, permettent d'atteindre des taux de déshydrogénation de 100 pour cent.
- b) dans le cas des catalyseurs Ni-Mn et Co-Mn pour lesquels les meilleurs taux de déshydrogénation sont respectivement augmentés de 13 et de 9 pour cent.

B) ESSAI D'INTERPRETATION DU MODE D'ACTION DES PROMOTEURS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS PRECEDEMMENT ETUDIES

Depuis le début de la catalyse hétérogène, les chercheurs se sont attachés à déterminer si le "nickel réduit" doué d'une bonne activité catalytique était réellement privé de toutes traces d'oxyde. Leurs avis sur la question, bien que très partagés, permettent, néanmoins, de dégager les idées générales suivantes :

- 1°- la réduction absolument complète de l'oxyde de nickel est difficile à effectuer; elle demande d'opérer à des températures supérieures à celles ($270-300^{\circ}$) où le nickel est doué d'une bonne activité.
- 2°- une telle réduction est plutôt nuisible à l'activité du nickel.
- 3°- il faut éviter une réduction trop incomplète, qui s'accompagne d'une diminution d'activité et qui, souvent, a pour conséquence l'apparition de réactions de décomposition.

Dès lors, l'hypothèse suivante est possible : L'activité catalytique maximum est atteinte lorsque le catalyseur ne renferme plus qu'une très faible quantité d'oxyde théoriquement réductible dans les conditions opératoires utilisées.

Que pouvons-nous dire pour infirmer ou confirmer cette hypothèse à la suite de nos mesures? Leur précision ne nous permet pas de prendre position. En effet, elle nous interdit d'assurer que dans telles conditions, où l'activité est médiocre, nous avons réduit un oxyde donné absolument à 100 pour cent, alors que

dans d'autres conditions, où l'activité est bonne, il ne l'était qu'à 99 pour cent par exemple.

Néanmoins, comme l'a signalé TRUFFAULT, dès 1933 (7) pour l'oxyde de nickel, nous avons pu constater que l'addition d'oxydes irréductibles ou difficilement réductibles à des oxydes de nickel, de cobalt ou de fer, modifie considérablement la marche de leur réduction. Ces oxydes étrangers diminuent, dans de fortes proportions, la vitesse moyenne de celle-ci. Et, nous avons pu établir une corrélation entre la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes et l'activité des catalyseurs auxquels ils conduisent. Ceci, quels que soient les catalyseurs (Ni, Co, Fe) et les promoteurs (Cr, Al, V, Mn) utilisés pour les activer.

L'activité maximum est toujours obtenue pour un catalyseur mixte de composition donnée, quand on l'utilise à une température telle que la réduction totale des oxydes qui l'engendrent ait lieu le plus lentement possible.

L'activité maximum ne peut résulter que d'un choix judicieux de la température de réduction. Si la température est trop basse, le catalyseur est insuffisamment réduit, son activité est médiocre; si elle est trop élevée, le catalyseur est complètement réduit, mais, trop vite, son activité s'en trouve altérée.

Cette constatation est en accord avec l'hypothèse ci-dessus. En effet, si une bonne activité est conditionnée par la présence de traces d'oxyde théoriquement réductible, il est logique d'admettre qu'on se trouve en présence de telles traces lorsque la réduction complète (à la précision de nos mesures près) a lieu le plus lentement possible.

Une deuxième hypothèse, valorisée par des travaux récents tels que ceux de FARNSWORTH et WOODCOCK (46) de FRANCOIS (47), peut être invoquée pour interpréter le mode d'action des promoteurs : Pour jouir d'une bonne activité, un catalyseur doit posséder une structure finement divisée riche en centres actifs, c'est-à-dire, sans préjuger de la nature ni du mode d'action de ces centres. Un catalyseur réduit trop rapidement perdrait une partie de son activité, parce que cette réduction rapide lui conférerait une structure trop compacte, par suite d'une sorte de frittage.

La présence de promoteur, en augmentant la résistance thermique des catalyseurs et en ralentissant considérablement la vitesse de réduction des oxydes qui les engendrent, retarderait cet effet de frittage.

L'aspect des catalyseurs est assez en accord avec cette hypothèse. En effet, un catalyseur nickel-chrome, par exemple, obtenu :

- à basse température, est pulvérulent et gris clair,
- à température correspondant à son activité maximum, est toujours pulvérulent, mais noir très foncé,
- à haute température, prend un aspect plus métallique, devient plus compact avec des surfaces arrondies très brillantes.

Les observations de FRANCOIS (47) au microscope électronique, ont même permis d'établir avec précision que la diminution d'activité d'un catalyseur au nickel consécutive à un séjour de température trop élevée, coïncidait avec une augmentation notable du diamètre des particules du catalyseur.

Quoi qu'il en soit, le fait important est le suivant :

C'est en diminuant leur vitesse de réduction, c'est-à-dire, la vitesse à laquelle ils s'élèveront que les promoteurs permettent aux catalyseurs mixtes de prendre des structures hautement actives; structures qui peuvent être dues, à la présence d'oxygène, à un état d'extrême division etc...

Pour un catalyseur de composition donnée, activité maximum signifie essentiellement :

- réduction totale (ou presque totale)
- réduction effectuée à température telle qu'elle ait lieu le plus lentement possible.

C) CORRELATION ENTRE LES ACTIVITES HYDROGENANTE ET DESHYDROGENANTE DES CATALYSEURS

Etant donné qu'un catalyseur ne modifie pratiquement pas la position de l'équilibre d'un système de deux réactions réversibles, mais permet simplement d'atteindre plus rapidement cet équilibre, il augmente la vitesse des deux réactions antagonistes, dans le même rapport.

Un bon catalyseur d'hydrogénation doit donc nécessairement être aussi un bon catalyseur de déshydrogénation. Cependant, l'écart entre les seuils thermiques de ces deux types de réaction complique les choses:

Les hydrogénations sont des réactions exothermiques, on les réalise donc, en général, à basse température et en milieu liquide.

Au contraire, les déshydrogénations, qui sont endothermiques, se conduisent à haute température, généralement, en phase vapeur.

Dès lors, un catalyseur renfermant peu de promoteur, qui a son activité maximum à 400°, par exemple, ramené à la température ambiante, sous courant d'hydrogène, convient parfaitement pour réaliser des hydrogénations. Mais, si on veut l'utiliser pour catalyser des déshydrogénations à température supérieure à 400°, son activité est notablement diminuée et il ne donne que de mauvais résultats.

La corrélation entre les facultés hydrogénantes et déshydrogénantes de ce catalyseur, est masquée par la variation de son activité, en fonction de la température.

Au contraire, si on utilise un catalyseur renfermant assez de promoteur pour que son activité maximum soit atteinte par réduction d'oxydes mixtes, à haute température, il permet à la fois de réaliser des hydrogénations (en le ramenant à température ambiante, sous courant d'hydrogène) et des déshydrogénations avec de bons rendements (en l'utilisant à température élevée).

D) UTILISATION DES CATALYSEURS MIXTES

Dans le cas du nickel pur, SARATHIER (22) lui-même a attiré l'attention sur le fait qu'il est facile d'obtenir des catalyseurs d'activités très différentes, suivant les modes de préparation utilisés : Calcination du nitrate et réduction

tion de l'oxyde obtenu; précipitation de l'hydroxyde en solution, séchage et réduction etc...

L'auteur insiste sur l'avantage qu'il peut y avoir à utiliser ces différents catalyseurs, en fonction du travail à effectuer. En effet, les catalyseurs très actifs conviennent parfaitement pour traiter des molécules très résistantes, mais provoquent des dégradations trop grandes, dans le cas de molécules fragiles. Il est donc intéressant d'avoir à sa disposition divers catalyseurs d'activités plus ou moins grandes, susceptibles d'être utilisés pour traiter des produits de stabilités différentes.

Avec les catalyseurs mixtes, que nous avons étudiés, la gamme des possibilités est encore plus grande. En effet, à côté des conditions d'activité maximum que notre étude a permis de préciser, il existe une infinité de possibilités résultant de l'utilisation de catalyseurs insuffisamment réduits ou réduits trop rapidement, possibilités que nous avons également précisées et où les activités prennent pratiquement toutes les valeurs.

Bien plus, l'utilisation de catalyseurs dans de telles conditions peut être envisagée pour tenter de réaliser des opérations sélectives sur des molécules polyfonctionnelles ou des mélanges de substances.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on a à effectuer une déshydrogénation sur un certain catalyseur mixte, si on désire se placer dans les conditions d'activité maximum, il suffit de déterminer, à l'aide de quelques essais préliminaires, la température la plus haute, à laquelle on peut opérer, sans dépasser le taux de dégradation que l'on choisit. Dès lors, les courbes d'activité catalytique, que nous avons tracées, renseignent sur la composition du catalyseur à utiliser.

DESHYDROGENATION DE QUELQUES ALCOYL-1 CYCLOHEXENES

Nous nous proposons d'effectuer les déshydrogénations comparées du cyclohexène et de quelques alcoyl-1 cyclohexènes, à l'aide de catalyseurs mixtes nickel-chrome et nickel-aluminium. Etant donné que ces carbures ne se trouvant pas dans le commerce, nous avons dû les préparer nous-mêmes. La suite de notre exposé est ainsi divisée :

- A) PREPARATION DES CARBURES
- B) DESHYDROGENATION

A) PREPARATION DES CARBURES : 1° - CYCLOHEXENE

Nous avons préparé le cyclohexène, comme nous l'avons fait dans la première partie de notre travail, par déshydratation du cyclohexanol à l'aide d'acide sulfurique (voir page 21).

2° - METHYL, ETHYL, ISOPROPYL, BUTYL-1 CYCLOHEXENE

Nous avons préparé ces carbures par déshydratation des alcoyl-1 cyclohexanols correspondants, à l'aide d'acide sulfurique. Ces alcools ont été eux-mêmes obtenus par synthèse magnésienne, en condensant la cyclohexanone aux magnésiens suivants :

Iodure de méthyl magnésium. Brome d'éthyl magnésium. Chlorure d'isopropyl magnésium. Chlorure de butyl magnésium.

Ces deux réactions successives qui sont tout à fait classiques et assez commodées à effectuer, nous ont permis d'obtenir les carbures désirés avec des rendements globaux compris entre 45 et 70 pour cent. Les constantes physiques de ces carbures figurent ci-dessous, ainsi que celles des mêmes produits données par la littérature.

Méthyl-1 cyclohexène :

Littérature : E = III-II2°	$n_D^{20} = 1,4496$	$d_4^{20} = 0,8099$
Obtenu : E ₇₃ = 109°	$n_D^{20} = 1,4495$	$d_4^{20} = 0,8100$

Ethyl-1 cyclohexène :

Littérature : E = I34-I35°	$n_D^{20} = 1,4567$	$d_4^{20} = 0,8260$
----------------------------	---------------------	---------------------

Obtenu : $E_{733} = 134^\circ$ $n_D^{20} = 1,4570$ $d_4^{20} = 0,8260$

Isopropyl-1 cyclohexène :

Littérature : $E = 155-157^\circ$ $n_D^{15} = 1,4615$ $d_4^{20} = 0,8290$

Obtenu : $E_{726} = 146^\circ$ $n_D^{20} = 1,4603$ $d_4^{20} = 0,8301$

Butyl-1 cyclohexène :

Littérature : $E = 172-175^\circ$ $n_D^{25} = 1,4540$ $d_4^{18} = 0,8310$

Obtenu : $E_{17} = 68-69^\circ$ $n_D^{20} = 1,4590$ $d_4^{20} = 0,8318$

3° - ALLYL-1 CYCLOHEXENE

Ce carbure se prépare par la même méthode que les précédents : Condensation de la cyclohexanone avec le chlorure d'allyl magnésium et déshydratation de l'alcool obtenu. Nous avons cependant rencontré quelques difficultés :

- a) pour obtenir l'alcool
- b) pour identifier le produit de déshydratation de celui-ci;

aussi, donnerons-nous quelques détails sur ces réactions.

a) Préparation de l'alcool :

Il est très difficile d'obtenir le chlorure d'allyl magnésium, dans les conditions où l'on prépare, ordinairement, les dérivés de GRIGNARD. En effet, dès qu'il s'en est formé une petite quantité, il entre en réaction avec le chlorure d'allyle, en donnant du diallyle :



Cette réaction empêche d'obtenir des rendements en alcool supérieurs à 10 ou 15 pour cent. Afin de limiter la formation de diallyle, nous avons utilisé la méthode préconisée par GILMANN et GLIMPHY (48) pour préparer les magnésiens allyliques.

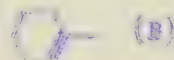
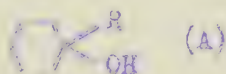
Cette méthode consiste à opérer en milieu très dilué (en utilisant de gros excès d'éther et de magnésium), afin de diminuer la probabilité de rencontre entre les molécules de chlorure d'allyle et de chlorure d'allyl magnésium. Les concentrations à utiliser sont les suivantes :

Chlorure d'allyle :	1 molécule
Magnésium :	6 molécules
Ether anhydre :	15 molécules

La réaction doit être effectuée très lentement, en 4 heures au moins, pour les proportions ci-dessus. En condensant ensuite le magnésien avec une molécule de cyclohexanone, on obtient l'allyl-1 cyclohexanol avec un rendement de 1^{er} ordre de 70 pour cent.

b) Identification du carbure obtenu par déshydratation de l'alcool :

Chaque fois que l'on déshydrate un alcool tertiaire de structure (A)



où R est un radical aliphatique, la déshydratation a lieu dans le cycle, en donnant un alcoyl-1 cyclohexène de structure (B). C'est ce qui s'est passé dans le cas des carbures préparés ci-dessus. Mais, on ne peut pas affirmer la même chose, lorsque le radical R de l'alcool n'est plus saturé. A priori, la déshydratation de l'allyl-1 cyclohexanol est effectivement susceptible de conduire à l'allyl-1 cyclohexène (C) mais, il est possible qu'elle donne également lieu à la formation



de vinyl méthylène cyclohexane (D), étant donné que dans ce produit, nous aurions un système de doubles liaisons conjuguées. Enfin, il n'est pas interdit de penser que la déshydratation conduit au mélange des deux isomères : allyl-1 cyclohexène, vinyl méthylène cyclohexane. A notre connaissance :

- le vinyl méthylène cyclohexane n'a pas été préparé
- l'allyl-1 cyclohexène est signalé par un seul auteur qui ne donne pour lui que deux constantes

$$E = 159 - 161^\circ \quad d_4^{20} = 0,8457$$

et précise qu'il n'est pas certain d'avoir affaire à un produit exempt d'isomère.

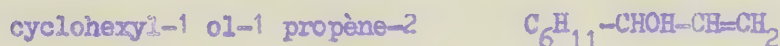
Le produit de déshydratation de l'allyl-1 cyclohexanol que nous avons obtenu a les constantes physiques suivantes :

$$E_{16} = 48 - 49^\circ \quad d_4^{22} = 0,8690 \quad n_D^{20} = 1,4687$$

Il nous a paru intéressant d'essayer de préciser quelle était sa structure. Pour cela, nous avons entrepris la préparation de son isomère, le vinyl méthylène cyclohexane, afin de pouvoir les comparer.

- Préparation du vinyl méthylène cyclohexane

La condensation du chlorure de cyclohexyl magnésium à l'acroléine fournit le



avec un rendement de l'ordre de 45 pour cent. Cet alcool est parfaitement stable, ses constantes physiques sont les suivantes :

$$E_{18} = 94^\circ \quad d_4^{20} = 0,8341 \quad n_D^{17} = 1,4801$$

En le déshydratant par très petites portions à l'aide de faibles quantités d'acide sulfurique, nous avons obtenu, avec un rendement de 40 pour cent environ, un carbure que nous pensons être le vinyl méthylène cyclohexane. Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$E_{16} = 58 - 60^\circ \quad d_4^{20} = 0,8470 \quad n_D^{20} = 1,4981$$

Ce carbure est peu stable, il jaunit et se résinifie à la lumière.

Nous avons groupé, dans le tableau de la page 124, les différentes constatations que nous avons pu effectuer sur chacun des deux carbures.

Ces différentes constatations nous permettent de penser qu'on obtient effectivement l'allyl-1 cyclohexène par déshydratation sulfurique de l'allyl-1 cyclohexanol et que ce carbure n'est pas souillé d'isomère érythrénique.

B) DESHYDROGENATION

Nous avons déshydrogéné nos cyclènes à l'aide de catalyseurs mixtes nickel-chrome et nickel-aluminium. Quelques essais préliminaires nous ont indiqué que, lors de la déshydrogénation d'alcoyl-1 cyclohexènes en carbures aromatiques correspondants, le cracking prend une valeur supérieure à 10 pour cent.

- au-dessus de 400-420° (suivant les carbures) avec les catalyseurs Ni-Cr
- au-dessus de 425-440° (suivant les carbures) avec les catalyseurs Ni-Al

Les déshydrogénations ont donc été conduites à 400° sur catalyseurs nickel-chrome et à 420° sur catalyseurs nickel-aluminium.

Les expériences ont été réalisées, par ailleurs, dans des conditions tout à fait identiques à celles qui nous ont permis de comparer des activités catalytiques, avec le même appareil et en nous plaçant évidemment dans les conditions de meilleurs rendements précédemment précisées. Le déroulement des réactions a été suivi à l'aide des mêmes contrôles. En procédant comme nous l'avons fait dans la première partie de notre travail, à propos de la déshydrogénation du cyclohexyl toluène, nous sommes passé des indices de réfraction des produits de réaction aux rendements de déshydrogénation atteints.

Les résultats obtenus sont traduits par le tableau de la page 125 pour les catalyseurs nickel-chrome et par celui de la page 126 pour les catalyseurs nickel-aluminium. Nous avons rappelé dans ces tableaux les résultats relatifs à la déshydrogénation du cyclohexyl toluène dans les mêmes conditions.

L'ensemble de ces résultats nous permet de constater :

Carbure	ALLYL-1 CYCLOHEXENE	VINYL METHYLENE CYCLOHEXANE
Constantes Physiques	$E_{16} = 48-49$ $n_D^{20} = 1,4687$ $d_4^{22} = 0,8590$ Carbure très stable	$E_{16} = 58-60$ $n_D^{20} = 1,4981$ $d_4^{20} = 0,8470$ Carbure altérable à la lumière: L'augmentation de l'indice de réfraction, l'instabilité du produit sont en faveur de la conjugaison des doubles liaisons
Réaction de Diels-Adler	Pas de condensation à l'anhydride maléique et c'est normal.	Pas de condensation à l'anhydride maléique, elle devrait cependant avoir lieu.
Action de l'ozone	Donne un ozonide qui, décomposé par l'eau, fournit des résines acides non caractérisables.	Donne un ozonide qui, traité par l'eau, permet d'isoler de la cyclohexanone $E = 154-155$ $n_D^{20} = 1,4500$ $d_4^{20} = 0,9460$ Dinitro 2-4 phényl hydrazone $F = 160^\circ$ (littérature $F=161^\circ$) Produit de condensation avec l'aldéhyde benzoïque $F = 118^\circ$ (littérature $F=118^\circ$)
Déshydrogénation sur Ni50A150	Conduit à l'allylbenzène	A $t^\circ < 300^\circ$: Léger cracking sans déshydrogénation A $t^\circ > 300^\circ$: Dégradation totale.
Spectre Infra-Rouge	Spectre d'un produit pur (voir courbe représentative figure 56 page 124). Aucune trace décelable de la forme vinyl méthylène cyclohexane (absence des bandes 10,40 et 13,13 μ). Bandes 7,43 7,61 7,84 10,35 10,89, 12,49 13,20 attribuables à la structure  (ces bandes figurent dans le spectre du méthyl-1 cyclohexène)	Spectre d'un produit pur (voir courbe représentative figure 57 page 124). Aucune trace décelable de la forme allyl cyclohexène (absence des bandes 8,91 et 13,20 μ). Bandes 7,41 7,63 7,86 10,93 11,16 attribuables à la structure  (ces bandes se retrouvent dans le spectre de la cyclohexanone).

Fig. 56 Allyl-1 cyclohexène : Spectre Infra-Rouge.

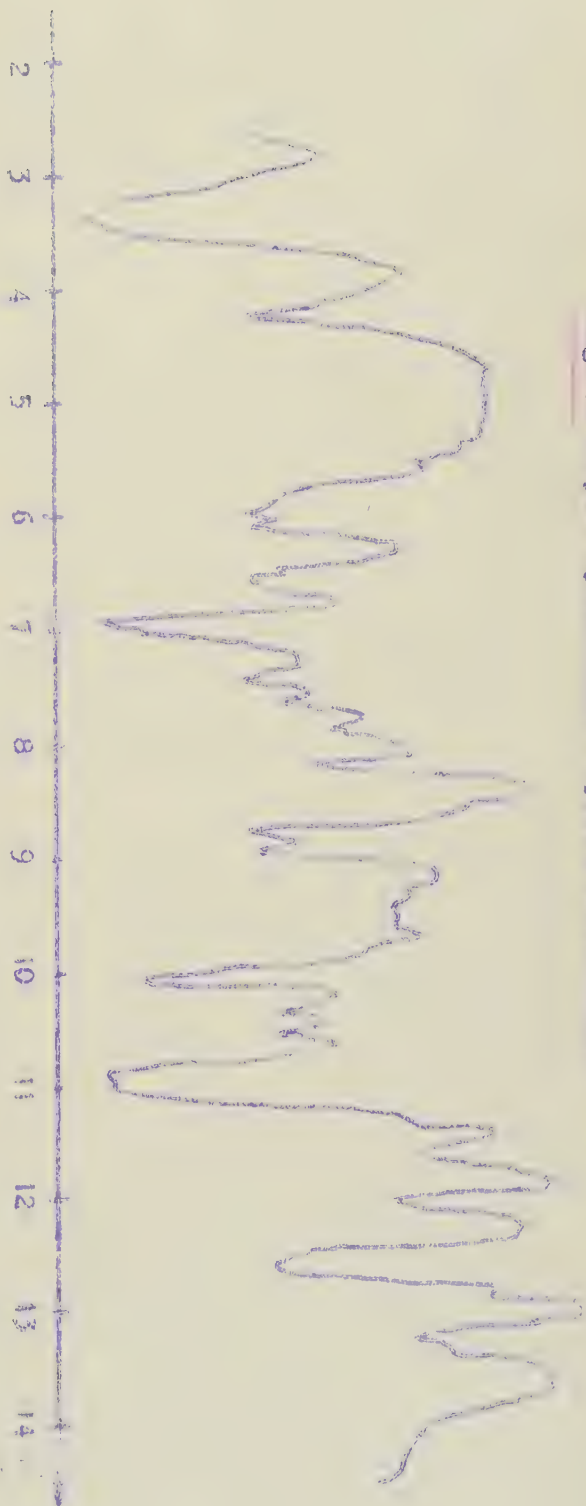
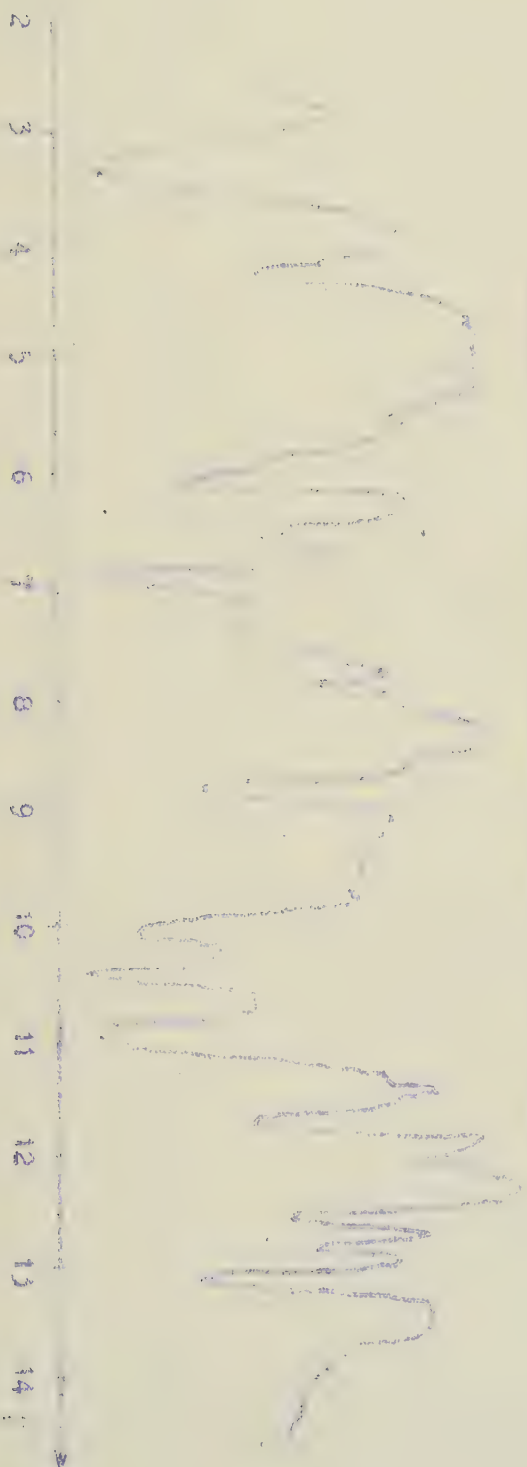


Fig. 57 Vinyl méthylène cyclohexane : Spectre Infra-Rouge.



Dans ce tableau, tous les indices de réfraction notés n , sont mesurés à 20°C et par rapport à la raie D du sodium.

		CATALYSEUR Ni-Cr +° = 400°			
		Ni90Cr10	Ni80Cr20	Ni50Cr50	
		Constantes	Constantes	Constantes	
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{764}=82^{\circ}3$ $n=1,4469$	$E_{760}=81-82^{\circ}$ $n=1,4992$	$E_{757}=80-82^{\circ}$ $n=1,4991$	$E_{730}=80-81^{\circ}$ $n=1,4975$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{731}=109^{\circ}$ $n=1,4495$	$E_{740}=110-111^{\circ}$ $n=1,4925$	$E_{737}=110-111^{\circ}$ $n=1,4923$	$E_{720}=109-111^{\circ}$ $n=1,4910$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{733}=134^{\circ}$ $n=1,4570$	$E_{735}=134-135^{\circ}$ $n=1,4915$	$E_{735}=135-136^{\circ}$ $n=1,4911$	$E_{740}=134-136^{\circ}$ $n=1,4900$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{16}=48-49$ $n=1,4687$	$E_{16}=48-49^{\circ}$ $n=1,5082$	$E_{16}=48-49^{\circ}$ $n=1,5081$	$E_{17}=48-49^{\circ}$ $n=1,5070$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{726}=146^{\circ}$ $n=1,4603$	$E_{730}=148-149^{\circ}$ $n=1,4865$	$E_{725}=146-148^{\circ}$ $n=1,4860$	$E_{737}=148-150^{\circ}$ $n=1,4848$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{17}=68-69$ $n=1,4590$	$E_{17}=70-70^{\circ}5$ $n=1,4840$	$E_{16}=69-70^{\circ}$ $n=1,4837$	$E_{16}=69^{\circ}5-71^{\circ}$ $n=1,4826$
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	$E_{18}=122^{\circ}$ $n=1,5250$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5880$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5876$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5853$
A	B	C	D	E	F

(A) Point d'ébullition et indice de réfraction du carbure de départ.

(B) Point d'ébullition et indice de réfraction du carbure attendu.

(C) Point d'ébullition et indice de réfraction de la fraction retenue comme produit de déshydrogénation.

(D) Taux de déshydrogénation.

Dans ce tableau, tous les indices de réfraction notés n , sont mesurés à 20°C et par rapport à la raie D du sodium.

		CATALYSEUR Ni-Al 4° = 420°			
		Ni90Al10	Ni80Al20	Ni50Al50	
		Constantes	Constantes	Constantes	
Q	$E_{764}=82^{\circ}3$ $n=1,4469$	$E_{752}=81-83^{\circ}$ $n=1,4856$	$E_{727}=80-81^{\circ}$ $n=1,4905$	$E_{720}=80-82^{\circ}$ $n=1,4995$	
Q	$E_{731}=109^{\circ}$ $n=1,4495$	$E_{732}=110-111^{\circ}$ $n=1,4813$	$E_{740}=109-110^{\circ}$ $n=1,4830$	$E_{734}=109-111^{\circ}$ $n=1,4935$	
Q	$E_{735}=134^{\circ}$ $n=1,4570$	$E_{745}=133-135^{\circ}$ $n=1,4810$	$E_{731}=134-135^{\circ}$ $n=1,4850$	$E_{728}=134-135^{\circ}$ $n=1,4908$	
Q	$E_{16}=48-49$ $n=1,4687$	$E_{16}=48-48^{\circ}5$ $n=1,4955$	$E_{16}=47^{\circ}5-49^{\circ}$ $n=1,4990$	$E_{16}=48-49^{\circ}$ $n=1,5072$	
Q	$E_{726}=145^{\circ}$ $n=1,4603$	$E_{735}=149-150^{\circ}$ $n=1,4775$	$E_{740}=148-150^{\circ}$ $n=1,4804$	$E_{740}=149-151^{\circ}$ $n=1,4857$	
Q	$E_{17}=68-69$ $n=1,4590$	$E_{17}=69-70^{\circ}$ $n=1,4752$	$E_{16}=69-71^{\circ}$ $n=1,4777$	$E_{17}=69-71^{\circ}$ $n=1,4832$	
Q	$E_{18}=122^{\circ}$ $n=1,5250$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5630$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5685$	$E_{18}=120-140^{\circ}$ $n=1,5830$	
A	B	C	D	C	D

- (A) Point d'ébullition et indice de réfraction du carbure de départ.
- (B) Point d'ébullition et indice de réfraction du carbure attendu.
- (C) Point d'ébullition et indice de réfraction de la fraction retenue comme produit de déshydrogénation.
- (D) Taux de déshydrogénation.

1°- que, dans des conditions identiques, les taux de déshydrogénation obtenus sont du même ordre de grandeur pour les différents alcoyl cyclohexènes entre eux et du même ordre de grandeur que ceux, obtenus pour le cyclohexyl toluène. On constate, néanmoins, que les rendements diminuent lorsque la chaîne alcoyle des cyclènes s'allonge. Ce phénomène est, d'ailleurs, normal, on l'observe pour de nombreux types de réactions.

2°- que la variation du taux de déshydrogénation avec les conditions opératoires est sensiblement la même pour tous les carbures.

A 400°, les taux de déshydrogénation diminuent, quand on passe du nickel à 10 pour cent de chrome au nickel à 50 pour cent et, ceci, dans les mêmes proportions quel que soit le carbure.

Au contraire, à 420°, les taux de déshydrogénation augmentent, quand on passe du nickel à 10 pour cent d'aluminium au nickel à 50 pour cent, et ceci, toujours dans les mêmes proportions et quel que soit le carbure.

C'est donc fondamentalement l'activité catalytique, qui conditionne les résultats obtenus.

3°- qu'il faudrait opérer à température plus élevée, c'est-à-dire, consentir à perdre plus de 10 pour cent de carbure par cracking, pour arriver à la déshydrogénation totale des alcoyl-1 cyclohexènes en carbure aromatique à l'aide de catalyseurs Ni-Cr ou Ni-Al dans les conditions (temps de contact, notamment) où nous opérons.

C'est en vue d'augmenter commodément ce temps de contact que nous avons envisagé de mettre au point l'appareil à recyclage automatique dont il est question à la fin de ce travail.

3^e PARTIE

ESSAIS DE DESHYDROGENATION AVEC RECYCLAGE AUTOMATIQUE

L'appareil que nous avons utilisé dans les deux premières parties de notre travail convient parfaitement, lorsqu'il s'agit de comparer des activités catalytiques. Mais, il devient mal commode et désagréable à utiliser chaque fois que l'on désire procéder avec des temps de contact : carbure, catalyseur, assez longs, que ce soit :

- en vue de favoriser une réaction trop lente
- pour traiter des quantités importantes de carbure.

En effet, il est alors nécessaire d'effectuer en discontinu de nombreux passages du produit sur le catalyseur.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'imaginer un appareil, dans lequel le recyclage aurait lieu automatiquement.

Dans cet ordre d'idée, la littérature ne décrit en général que des appareils conçus pour effectuer la déshydrogénation totale des produits traités en un seul passage sur le catalyseur. L'appareil de RAMPTON, décrit par CROZIER (49), est de ce type. De tels appareils sont nécessairement utilisés avec des catalyseurs très actifs (à base de platine, en général) et munis de dispositifs d'introduction du produit, type vanne électromagnétique, permettant d'obtenir des débits très lents et très réguliers. Ces appareils complexes et coûteux sont presque exclusivement réservés à l'étude de la déshydrogénation de mélanges de carbures, tels que des fractions de produits pétroliers, aussi sont-ils compliqués de dispositifs de retenue et de fractionnement des différents composés susceptibles de se former pendant l'opération.

Cette deuxième considération nous a également incité à montrer qu'il est possible de concevoir, à l'aide de matériel de laboratoire courant, un appareil simple, permettant de déshydrogéner aisément des volumes de carbure de l'ordre de 200 cm³, par exemple.

L'appareil que nous proposons est représenté schématiquement par la figure 58 page 130. Il comprend :

Une bouteille d'hydrogène comprimé A

Un dispositif de sécurité B, destiné à éviter les surpressions d'hydrogène dans l'installation

Fig. 55 Réduction

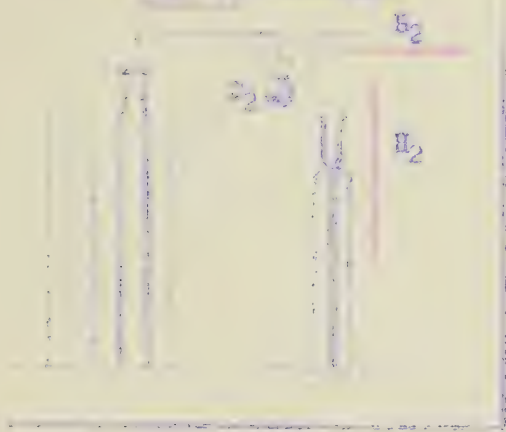


Fig. 52a



Fig. 52c

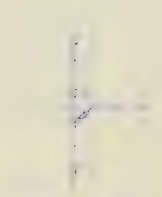
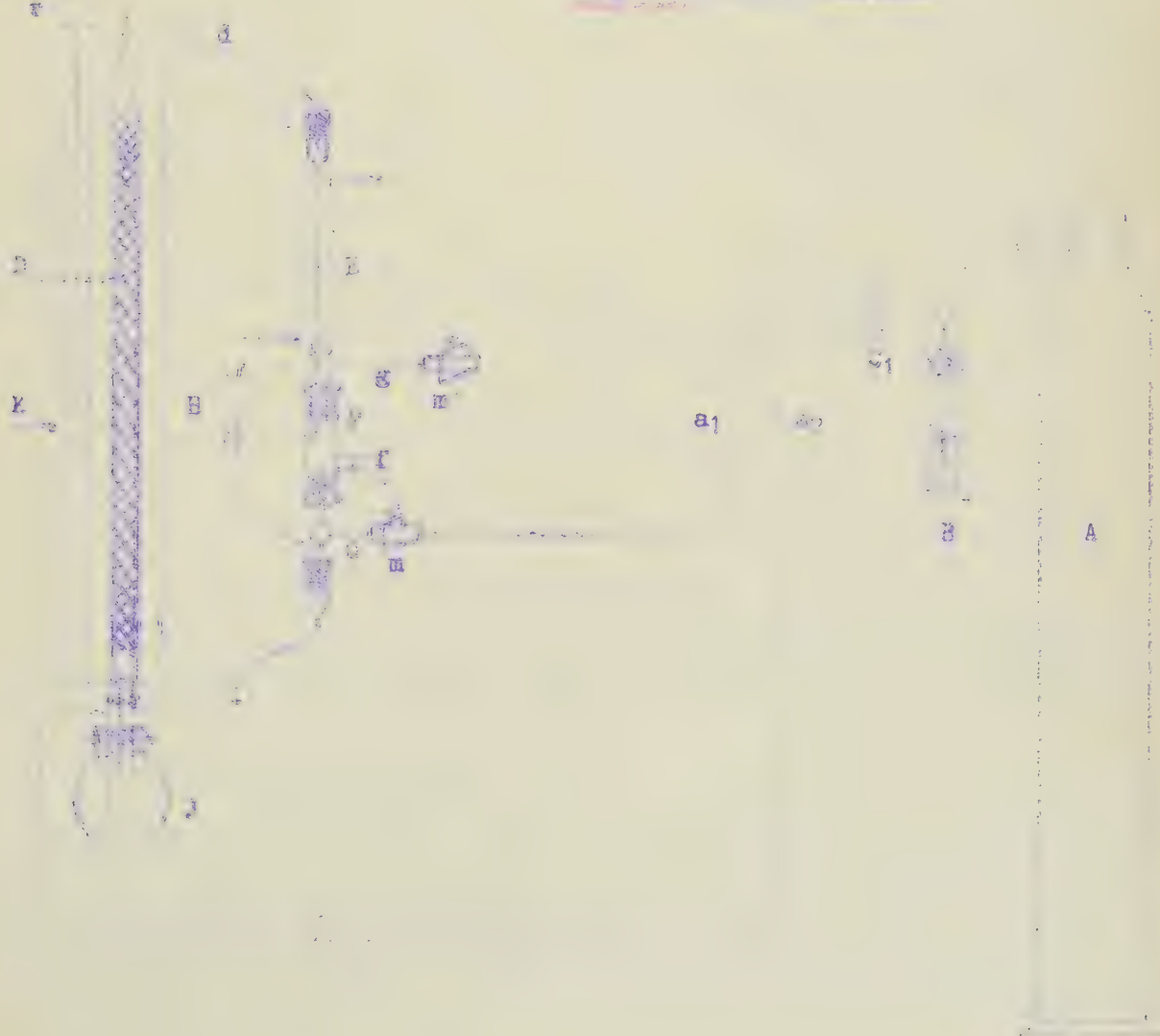


Fig. 52b



Fig. 53 Déshydrogénation



Un compte-bulles C_1 destiné à rendre visibles les courants gazeux

Un tube à catalyse D en verre Pyrex, de 2 cm de diamètre intérieur et de 70 cm de long qui porte 4 pointes Vigreux à sa partie inférieure et dans un plan de section normal à son axe. On dispose les oxydes mixtes (répartis sur pierre ponce), à l'intérieur de ce tube en mélange avec de petits anneaux RASCHIG en verre, afin d'éviter l'obstruction du tube, qui pourrait résulter de son utilisation verticale. L'ensemble : catalyseur, anneaux RASCHIG, repose sur les 4 pointes Vigreux

Un réfrigérant Vigreux E

Un tube F formant récepteur, muni d'une tubulure latérale à robinet f.

Un robinet à trois voies G

Une boule à brome H

Une allonge coudée I

Un ballon J de 250 cm^3 à col court, fond rond

Enfin, un four électrique K de 550 watts, dont la température peut être réglée à $\pm 2^\circ\text{C}$, à l'aide du régulateur R et de sa canne thermoélectrique r

On remarquera que le tube d'amenée de l'hydrogène à l'appareil se divise en deux branches a_1 et a_2 . Nous verrons ultérieurement pourquoi.

Evidemment, ici encore, une expérience de déshydrogénation comporte deux stades :

1°) LA PREPARATION DU CATALYSEUR, qui comprend

a - la calcination du mélange des nitrates

b - la réduction des oxydes mixtes

2°) LA DESHYDROGENATION PROPREMENT DITE

1° - ETUDE DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR

a) Calcination du mélange des nitrates

La calcination des nitrates est conduite exactement comme dans la première partie de notre travail. Les oxydes mixtes sont déposés sur pierre ponce dans les mêmes conditions (voir page 12).

b) Réduction des oxydes mixtes

Le four étant porté à la température voulue, on place, dans le tube à catalyse D, 40 grammes environ de pierre ponce enrobée d'oxydes, ainsi qu'une quantité d'anneaux Raschig sensiblement égale en volume, en répartissant la ponce et les anneaux, aussi uniformément que possible dans le tube. Celui-ci est introduit dans le four puis, on relie sa partie supérieure à un compte-bulles C_2 (voir figure 59 page 130) et sa partie inférieure au reste de l'appareil, comme

l'indique la figure 58 de la même page.

La pince de Mohr m obstruant le conduit a_1 , le robinet G étant dans la position de la figure 58a, on envoie l'hydrogène dans l'appareil, à travers B et C_1 et par le conduit a_2 . Dès lors, l'hydrogène purge le ballon J, le tube à catalyse D et sort à la partie supérieure de celui-ci, à travers le compte-bulles C_2 . Puis, la réduction a lieu et, l'eau formée par celle-ci est entraînée dans le compte-bulles C_2 , par le courant d'hydrogène.

Lorsque la réduction est terminée, le tube à dégagement g étant fermé à l'aide d'un raccord en caoutchouc et d'une pince de Mohr m', le robinet G étant toujours dans la position de la figure 58a, on ouvre la pince de Mohr m. Dès lors, en arrivant par le conduit a_2 , l'hydrogène continue à passer dans le tube à catalyse et, simultanément, par le conduit a_1 , il s'introduit et purge le tube réservoir F et le réfrigérant E, puis se dégage à la partie supérieure de celui-ci. Avec un débit d'hydrogène assez violent, un temps de purge de 10 minutes convient parfaitement.

Lorsque cette purge est terminée, pour préparer l'appareil à la déshydrogénation, on procède de la façon suivante :

On remplace le compte-bulles C_2 de la figure 59 par le tube d de la figure 58 (tube qui permet de raccorder le tube à catalyse D au réfrigérant E). A ce moment l'appareil est sous légère pression d'hydrogène et le courant débité par la bouteille A se dégage par la valve B. Pour permettre à l'hydrogène de s'échapper après avoir circulé dans l'appareil, il suffit de replacer la pince de Mohr m sur le conduit a_1 et de débrancher celui-ci du robinet G. En effet, l'hydrogène arrive alors par le conduit a_2 , passe dans le ballon J, dans le tube D, dans le réfrigérant E, le tube F et s'échappe enfin par la tubulure horizontale du robinet G.

2° - DESHYDROGENATION

On procède à la déshydrogénation en opérant de la façon suivante :

On règle le débit de l'hydrogène à 1 bulle par seconde, à travers le compte-bulles C_1 . On introduit le carbure dans le ballon J, par l'intermédiaire de la boule à brome H et on le porte à l'ébullition à l'aide d'un nid chauffant électrique. Il s'élève, alors, dans le tube à catalyse, où la réaction a lieu. Les produits sortant du four sont condensés par le réfrigérant E et arrivent dans le tube F. A ce moment, on place le robinet G dans la position de la figure 58b et sur le tube à dégagement g, on remplace la pince de Mohr m' par un compte-bulles.

A ce stade, l'appareil fonctionne avec recyclage automatique. Les produits de réaction condensés par le réfrigérant sont ramenés dans le ballon par l'intermédiaire de l'allonge I. Les produits incondensables et l'hydrogène s'échappent par le compte-bulles placé sur le tube à dégagement g. Ce compte-bulles est indispensable, afin d'éviter des rentrées d'air dans l'appareil, en cas de fonctionnement irrégulier.

Le tube réservoir F permet de prélever quelques gouttes de carbure, quand on le désire, afin de contrôler la marche de la réaction. Pour cela, il

suffit de placer, pendant quelques instants, le robinet G dans la position de la figure 58c. Les produits de déshydrogénation condensés s'accumulent alors à la base de F et il est possible de les extraire de l'appareil, en ouvrant le robinet de la tubulure f. Quand le prélèvement est terminé, on replace, évidemment, G dans la position de la figure 58b et l'opération se poursuit.

REMARQUES : 1°- Si l'on prend soin de choisir le robinet G avec une voie de 1 mm seulement, il est possible de toujours maintenir quelques gouttes de carbure, dans cet étroit passage, ce qui empêche l'hydrogène de sortir de l'appareil, en remontant l'allonge I et le tube F, au lieu de suivre le trajet qu'il doit effectuer par le tube à catalyse D.

2°- Il est évident qu'un appareil tel que celui que nous proposons ne peut convenir pour la déshydrogénation de carbures conduisant à des produits solides à la température ambiante.

ESSAIS EXPERIMENTAUX

A l'aide de l'appareil que nous venons de décrire, nous avons déshydrogéné les carbures suivants :

- Cyclohexène, éthyl-1 cyclohexène, allyl-1 cyclohexène, butyl-1 cyclohexène, cyclohexyl toluène.

Dans tous les cas, nous avons obtenu des courbes de rendement, en fonction du temps, qui sont du type courbes de saturation. Ces courbes n'ont pas de signification physico-chimique, en effet, leur allure est déterminée par la vitesse de passage du carbure sur le catalyseur et celle-ci est sous la dépendance des dimensions de l'appareil, de l'ébullition plus ou moins vive du carbure dans le ballon J etc...

Les conditions opératoires utilisées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau de la page 134.

Ce tableau nous permet de constater que la déshydrogénation a lieu

- en conduisant aux carbures aromatiques correspondant aux carbures traités (le cyclohexène conduit au benzène, l'éthyl-1 cyclohexène à l'éthylbenzène etc...).

- avec de bons rendements en poids.

L'appareil que nous proposons semble donc susceptible de rendre de précieux services lorsqu'on désire déshydrogéner des volumes de produits quelque peu importants. En effet, il est inutile d'insister sur l'intérêt que présente la déshydrogénation totale de quantités de carbure de l'ordre de 200 cm³ avec de bons rendements pondéraux (c'est-à-dire, notamment avec un départ de chaîne alcoyle très limité) d'autant plus que ces résultats sont atteints assez rapidement.

Carbure traité					
Constantes physiques du carbure traité	$E_{764} = 80^{\circ}3$ $d_4^{20} = 0,8089$ $n_D^{20} = 1,4469$	$E_{735} = 134^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8260$ $n_D^{20} = 1,4510$	$E_{16} = 48-49^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8690$ $n_D^{20} = 1,4687$	$E_{17} = 68-69^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8318$ $n_D^{20} = 1,4590$	$E_{18} = 122-123$ $d_4^{20} = 0,9380$ $n_D^{20} = 1,5250$
Constantes physiques du carbure aromatique correspondant au carbure traité	$E = 80^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8789$ $n_D^{20} = 1,5012$	$E = 130^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8669$ $n_D^{20} = 1,4958$	$E_{16} = 48^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8929$ $n_D^{20} = 1,5140$	$E = 103^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9606$ $n_D^{20} = 1,4899$	$E_{15} = 134-136$ $d_4^{20} = 0,9986$ $n_D^{20} = 1,6000$
Catalyseur	Ni50Al50	Ni50Al50	Ni50Al50	Ni50Al50	Ni20Al80
Température	420°	420°	420°	420°	480°
Quantité de carbure traitée	150 g	120 g	100 g	150 g	150 g
Durée de l'opération	3h 15	3h 20	3h	2h 40	1h 10
Constantes physiques de la fraction retenue comme produit de dés-hydrogénation	$E_{750} = 90^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8790$ $n_D^{20} = 1,5010$	$E_{745} = 138-139$ $d_4^{20} = 0,8671$ $n_D^{20} = 1,4955$	$E_{14} = 46-47^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8927$ $n_D^{20} = 1,5157$	$E_{755} = 182-183^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,8610$ $n_D^{20} = 1,4902$	$E_{16} = 133-134$ $d_4^{20} = 0,9967$ $n_D^{20} = 1,6002$
Rendement en poids	71 %	75 %	75 %	78 %	84 %
Taux de dés-hydrogénation	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

CONCLUSION

Les résultats de notre travail peuvent être ainsi résumés :

I

Dans une première partie, nous avons effectué l'étude comparée des activités déshydrogénantes de différents catalyseurs mixtes à base de NICKEL, de COBALT et de FER, sur la base des vitesses moyennes de déshydrogénation du cyclohexyl toluène en méthyl diphényle.

Les catalyseurs mixtes ont été préparés par calcination de mélanges de nitrates (nitrate correspondant au catalyseur plus nitrate correspondant au promoteur) en présence de pierre ponce. Calcination suivie de la réduction par l'hydrogène des oxydes mixtes ainsi déposés sur support.

Nous avons conduit notre travail en prenant toutes les précautions nécessaires pour que les essais soient reproductibles et comparables entre eux. Nous n'avons fait varier qu'un paramètre à la fois et nous nous sommes efforcé de déterminer l'influence des principaux facteurs qui conditionnent l'activité catalytique.

Pour chaque catalyseur mixte les essais ont été effectués dans l'ordre expérimental suivant :

- 1°- Etude de la réduction des oxydes mixtes en fonction de leur teneur en promoteur.
- 2°- Etude de l'activité catalytique. Détermination de la variation du taux de déshydrogénation observé, en fonction :
 - a) de la durée de réduction,
 - b) du pourcentage de promoteur,
 - c) de la température.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis d'apporter quelques précisions :

- sur la relation fondamentale qui existe entre la vitesse moyenne de réduction des oxydes mixtes et l'activité des catalyseurs auxquels ils conduisent.
- sur l'influence de la nature du promoteur sur l'activité catalytique, notamment sur l'activité du nickel.

Nous allons exposer successivement les résultats acquis à propos de chacun des facteurs étudiés, en classant ceux-ci par ordre d'importance décroissante.

1° - NATURE DU PROMOTEUR

a) Cas du nickel :

Les promoteurs utilisés se classent par valeurs décroissantes dans l'ordre : Alumine; Anhydride vanadique; Oxyde de chrome; Oxyde de manganèse.

Pour le nickel, l'alumine et l'anhydride vanadique sont des promoteurs sensiblement meilleurs que l'oxyde de chrome. Mais l'oxyde de manganèse est un activateur nettement moins bon.

b) Cas du cobalt :

L'ordre est le même que dans le cas précédent pour l'oxyde de chrome et l'oxyde de manganèse. Le premier est un très bon promoteur alors que le second n'est qu'un activateur médiocre du cobalt .

2° - POURCENTAGE DE PROMOTEUR

a) Rappelons tout d'abord, en ce qui concerne les éléments pris isolément:

- que le nickel pur est totalement inactif, que le cobalt et le fer purs ne sont doués que de très faibles activités, aux températures auxquelles on effectue les déshydrogénations
- que les composés utilisés comme promoteurs ont des activités nulles (oxyde de chrome) ou très faibles (alumine, oxyde de manganèse) sauf l'anhydride vanadique qui jouit d'une activité vraiment intéressante, puisqu'elle est de l'ordre de grandeur de celle des meilleurs mélanges nickel-manganèse.

b) En ce qui concerne les catalyseurs mixtes :

- à température donnée, l'activité passe toujours par un maximum en fonction de la teneur en promoteur. Suivant le catalyseur, suivant le promoteur utilisé, ce maximum peut correspondre à des proportions d'activateur très variables comprises entre zéro et cent pour cent.

A 480° le mélange nickel-aluminium qui fournit les meilleurs résultats renferme 30 pour cent de promoteur, tandis que le mélange cobalt-chrome qui permet la meilleure déshydrogénation à la même température n'en renferme que 9 pour cent.

- pour des températures croissantes, ce maximum d'activité se déplace vers les mélanges renfermant des teneurs de plus en plus élevées de promoteur. Ainsi pour les mélanges nickel-chrome :

A 400° le meilleur mélange renferme 10 pour cent de chrome
A 420° le meilleur mélange renferme 20 pour cent de chrome
A 440° le meilleur mélange renferme 40 pour cent de chrome
A 460° enfin, les meilleurs résultats sont fournis par le mélange qui renferme 50 pour cent de promoteur.

3° - VITESSE MOYENNE DE REDUCTION

Tous les promoteurs agissent de la même façon vis-à-vis de la réduction des oxydes mixtes. Ils diminuent la vitesse moyenne de réduction des oxydes en présence desquels ils se trouvent, qu'il s'agisse des oxydes de nickel, de cobalt ou de fer. L'effet est même d'autant plus marqué que la teneur en promoteur des oxydes mixtes est plus grande, si bien que les oxydes de nickel, de cobalt et de fer ne se réduisent que partiellement lorsqu'ils sont en présence de grandes quantités d'actif.

Ce ralentissement de la vitesse de réduction est en relation étroite avec l'activité catalytique. C'est, en effet, en diminuant la vitesse de réduction de l'oxyde qui engendre un catalyseur que le promoteur permet à celui-ci de prendre une structure hautement active.

A température donnée, pour un certain catalyseur mixte, le mélange qui possède la meilleure activité correspond toujours à l'oxyde mixte :

- dont la réduction a été la plus lente
- mais pour lequel cette réduction a toutefois été poussée autant qu'il est théoriquement possible de le faire.

On ne peut cependant pas généraliser cette relation entre les vitesses de réduction et les activités de différents types de catalyseurs mixtes. En effet, en plus des retards à la réduction dont ils sont responsables, les promoteurs interviennent par leur nature sur l'activité des catalyseurs.

4° - TEMPERATURES DE REDUCTION ET DE DESHYDROGENATION

Quand on admet un carbure à température élevée en présence d'un catalyseur mixte, deux réactions peuvent se produire :

- d'abord, la déshydrogénation sur laquelle le facteur température intervient d'une façon assez complexe
- ensuite le cracking qui se produit à partir d'une certaine température et augmente régulièrement lorsque celle-ci s'élève. Ce phénomène contraint à ne pas dépasser une certaine température de réaction afin de limiter la dégradation du carbure traité.

La déshydrogénation est une réaction endothermique et équilibrée. Les rendements atteints après un temps donné sont simultanément sous la dépendance :

- a) de la vitesse avec laquelle on tend vers l'équilibre qui est elle-même fonction de la température et de l'activité catalytique
- b) de la position de l'équilibre qui dépend uniquement de la température.

Pour être en accord :

- avec la variation de la constante de vitesse de la réaction, en fonc-

tion de la température selon la loi d'ARRHENIUS,

- avec la variation de la constante d'équilibre, en fonction de la température pour une réaction endothermique,

les taux de déshydrogénation observés devraient, dans tous les cas, augmenter avec la température.

Or, l'expérience prouve qu'il n'en est rien. Dans la majorité des cas, les taux de déshydrogénation obtenus passent par un maximum en fonction de la température.

Comment interpréter de tels résultats? On peut le faire en admettant :

- 1°- que les taux de transformation observés dépendent fondamentalement de l'activité catalytique, l'influence des constantes cinétique et statique de la réaction n'intervenant que secondairement,
- 2°- que l'activité catalytique passe par un maximum en fonction de la température. L'existence de ce maximum s'explique aisément à la lumière des résultats exposés au paragraphe précédent.

A basse température, un catalyseur est, en général, insuffisamment réduit et son activité est médiocre.

A très haute température, il est généralement complètement réduit mais beaucoup trop rapidement et son activité s'en trouve altérée.

Entre ces deux extrêmes, il existe une température à laquelle la réduction, tout en étant complète, a lieu très lentement et à cette température on jouit de l'activité maximum.

La position de ce maximum d'activité en fonction de la température est, évidemment, étroitement liée à la teneur en promoteur du catalyseur. En effet, nous savons que c'est cette teneur qui conditionne la plus ou moins grande facilité de réduction des oxydes mixtes.

Dans le cas particulier de mélanges très difficilement réductibles, particulièrement stables vis-à-vis de la chaleur (mélanges généralement très riches en promoteur) la température qui correspond à l'activité catalytique maximum peut être supérieure à la température la plus élevée à laquelle l'effet de cracking permet d'opérer. On obtient alors, dans la zone de températures expérimentalement utilisables, des courbes de variation du taux de déshydrogénation en fonction de la température qui sont toutes croissantes. Seule l'intervention du cracking nous contraint à nous limiter dans l'augmentation des températures d'utilisation de tels mélanges.

En vue de profiter de l'activité maximum de ces catalyseurs, nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant de réduire les oxydes mixtes correspondants, non plus à la température à laquelle on effectue la déshydrogénation, mais à température supérieure, puis d'utiliser les catalyseurs ainsi préparés, après les avoir ramenés à température convenable sous courant d'hydrogène.

Nous avons effectivement pu constater que cet artifice permet d'augmenter l'activité de ces mélanges très difficilement réductibles dans des proportions appréciables.

5° - DUREE DE REDUCTION - RESISTANCE THERMIQUE

Pour un certain mélange, à une température donnée, la meilleure activité est toujours atteinte très sensiblement au moment où la réduction a été poussée aussi loin que possible.

A partir de ce moment, il est inutile et quelquefois même nuisible de prolonger la durée de l'opération. Ici, intervient, en effet, la résistance thermique du mélange considéré, qualité très importante pour un catalyseur de déshydrogénation qui est nécessairement utilisé à haute température et qui, dans ces conditions, doit conserver son activité aussi longtemps que possible.

a) Cas des catalyseurs à base de cobalt et de fer :

Ces catalyseurs (y compris le cobalt et le fer purs) sont doués d'une grande résistance thermique. Leur meilleure activité une fois atteinte, se conserve même après un séjour prolongé à haute température.

b) Cas des catalyseurs à base de nickel :

Ces catalyseurs ne jouissent pas d'une résistance thermique aussi satisfaisante que les précédents. L'activité du nickel passe par un maximum en fonction de la durée de réduction et il en est de même pour celle des catalyseurs mixtes pauvres en promoteurs. Le maximum coïncide bien avec le moment où la réduction a été effectuée au mieux, mais à partir de ce moment, si l'on prolonge l'opération, l'activité diminue rapidement et peut même s'annuler dans certains cas.

Fort heureusement, outre les retards à la réduction qu'ils provoquent, les promoteurs augmentent la résistance thermique des catalyseurs qui sont trop sensibles aux séjours à haute température. Cet effet de stabilisation est d'ailleurs plus ou moins marqué suivant les promoteurs.

Il suffit de 3 pour cent de manganèse, de 10 pour cent d'aluminium, mais il faut 20 pour cent de chrome et 20 pour cent de vanadium pour conférer à un catalyseur au nickel une stabilité thermique telle que son activité puisse se conserver si on le laisse séjourner même plusieurs heures, sous courant d'hydrogène, à des températures de l'ordre de 500°.

Nos meilleurs résultats sont rassemblés dans le tableau de la page 141 et traduits schématiquement par la figure 60 de la même page. Cette figure montre nettement que, parmi les agents déshydrogénants que nous avons étudiés :

- ce sont les catalyseurs nickel-aluminium et nickel-vanadium qui sont les meilleurs
- les mélanges cobalt-chrome et fer-aluminium sont également d'excellents catalyseurs, surtout si on prend soin de les réduire à 560°
- les mélanges nickel-chrome ne viennent qu'ensuite.

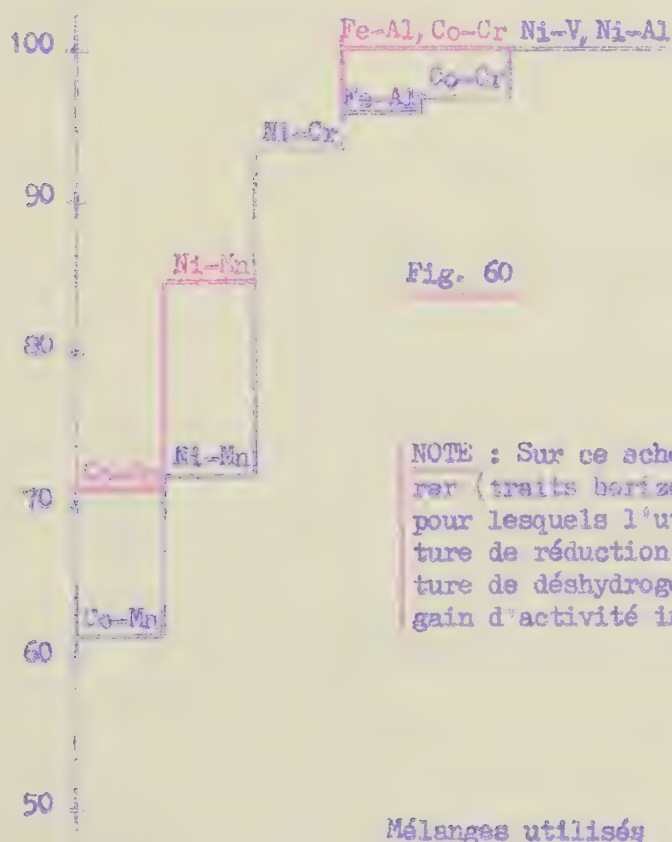
En général, le cobalt est considéré comme un catalyseur moins bon que le nickel et il est beaucoup moins utilisé.

	Compo- sition	Catalyseurs à base de NICKEL				de COBALT		de FER
		Ni20Al80	Ni20V80	Ni50Cr50	Ni50Mn50	Co90Cr10	Co75Mn25	Fe50Al50
A	t°	480°	480°	460°	500°	500°	490°	500°
	r	100 %	100 %	93,5 %	72,0 %	97,0 %	61,5 %	96,0 %
B	Compo- sition				Ni10Mn90	Co75Cr25	Co50Mn50	de 37 à 70 % de Al
	t°				500-500°	500-500°	500-490°	500-500°
	r				85,0 %	100 %	71,0 %	100 %

(A) Essais conduits en effectuant la réduction et la déshydrogénation à la même température.

(B) Essais conduits en effectuant la réduction à température supérieure (valeur en rouge) à la température de déshydrogénation (valeur en bleu).

A Taux de déshydrogénation



Peu d'auteurs se sont, d'ailleurs, intéressés aux catalyseurs mixtes à base de cobalt. Les mélanges cobalt-chrome jouissent cependant d'une meilleure activité déshydrogénante que les mélanges nickel-chrome. De plus, ils ont une meilleure stabilité thermique, ils provoquent un cracking moins intense aux températures élevées et ne demandent que des quantités de promoteur beaucoup moins importantes pour les activer.

Les catalyseurs mixtes fer-aluminium méritent une mention tout à fait spéciale. Ce sont des agents thermiquement très stables, doués d'une activité déshydrogénante sensiblement supérieure à celle des très classiques nickel-chrome.

Etant donné qu'ils présentent, en outre, l'avantage d'être particulièrement économiques, ils nous paraissent susceptibles de faire l'objet d'applications industrielles satisfaisantes.

Quant au rôle du manganèse comme promoteur, nous avions espéré qu'il serait plus satisfaisant. Le manganèse a une action promotrice certaine, mais elle est bien inférieure à celle des autres activateurs que nous avons étudiés. Les catalyseurs nickel-manganèse et surtout cobalt-manganèse ne constituent que des agents déshydrogénants moyens. Leur activité est considérablement augmentée quand on les réduit à 560°, mais elle reste moins bonne que celle de tous les autres mélanges utilisés.

Si l'on désire de bons catalyseurs de déshydrogénation, on peut s'adresser au nickel, au cobalt et même au fer, mais il est indispensable d'ajouter à ces éléments des quantités bien déterminées d'oxydes irréductibles ou très difficilement réductibles et de les utiliser à des températures favorables qui sont sous la dépendance de ces quantités.

II

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la déshydrogénation du cyclohexène et de quelques alcoyl-1 cyclohexènes à l'aide de catalyseurs mixtes nickel-chrome et nickel-aluminium.

Les carbures ont été préparés par déshydratation sulfurique du cyclohexanol et des alcoyl-1 cyclohexanols. Ces derniers alcools ont été obtenus par synthèse magnésienne.

Dans le cas de l'allyl-1 cyclohexanol, nous avons pu préciser que la déshydratation conduit bien à l'allyl-1 cyclohexène et que ce carbure n'est pas souillé d'isomère érythrénique.

Les déshydrogénations ont été conduites à 400° sur nickel-chrome et à 420° sur nickel-aluminium (afin de limiter le cracking à 10 pour cent en poids du carbure traité) en procédant avec le même appareil et suivant la même technique que dans la première partie de ce travail.

Les résultats obtenus nous ont permis de constater :

- que les déshydrogénations ont lieu dans tous les cas en conduisant au carbure aromatique correspondant au cycloène traité, mais sans que la transformation

soit quantitative. Il faudrait opérer à température plus élevée, c'est-à-dire, consentir à perdre plus de 10 pour cent du carbure par cracking, pour que la déshydrogénation soit totale, compte tenu des temps de contact que nous utilisons.

- que les rendements varient avec la composition du catalyseur, sensiblement de la même façon pour tous les carbures. C'est donc fondamentalement l'activité catalytique qui est responsable des résultats obtenus.
- que les rendements diminuent faiblement mais régulièrement lorsque la chaîne alcoyle des cyclènes traités s'allonge.

A 420° le catalyseur Ni50Al50 provoque la déshydrogénation du cyclohexène en benzène avec un rendement de 97,1 pour cent, alors que dans les mêmes conditions il ne permet de passer du butyl-1 cyclohexène au butylbenzène qu'avec un rendement de 78,2 pour cent.

Ce dernier résultat ne saurait, d'ailleurs, nous étonner, on l'observe, en effet, pour de nombreux types de réactions.

III

Dans les deux premières parties de notre travail, nous n'avons opéré que sur de petites quantités de carbure et avec des temps de contact assez courts.

Lorsque l'on désire traiter des quantités de substance plus importantes, lorsque l'on désire utiliser des temps de contact plus longs, il est commode de s'adresser à une autre méthode.

Dans une troisième partie, nous proposons précisément un appareil simple à recyclage automatique qui permet d'effectuer commodément ces opérations. A 420°, cet appareil nous a permis de déshydrogéner totalement des quantités importantes d'alcoyl-1 cyclohexènes à l'aide de nos catalyseurs.

A cette température, le catalyseur Ni50Al50 permet, par exemple, de déshydrogéner totalement 150 grammes de butyl-1 cyclohexène en butylbenzène, avec un rendement pondéral de 78 pour cent et ceci en 2h 40 seulement.

Un tel appareil nous semble susceptible de rendre de précieux services dans un laboratoire de chimie organique où l'on a souvent des problèmes de déshydrogénation à résoudre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROUGEN et WATSON, Chemical Process Principles, Part Three. Kinetics and catalysis, 1953, Wiley and Sons, (New-York).
- (2) JUNGERS et BALACEANU, Rev. I.F.P., 1955, 10, (2), 150.
- (3) SABATIER et SENDERENS, Ann. Ch. Pay., 1905, 8, (4), 319.
- (4) BEDFORD et EDMANN, Jour. für prak. chem., 1913, 87, 455.
- (5) BROCHET, Bull. Soc. Chim., 1914, 15, 557.
- (6) PEASE et TAYLOR, Chemistry, 1920, 24, 241.
- (7) TRUFFAULT, Thèse Strasbourg, 1933.
- (8) JULIARD et HERBO, Bull. Soc. Chim. Belg., 1938, 47, 11.
- (9) TOKIO KAWAMOTO, J. Chem. Soc. Japon, 1942, 63, 45-54.
- (10) IPATIEFF, CORSON et KURENTOV, J. Phys. Chem., 1939, 43, 589.
- (11) LONG, FRAZER et OTT, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1101.
- (12) EMMETT et SKAU, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 1029.
- (13) MORRIS et SELWOOD, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2245.
- (14) UNDERWOOD, Chem. Met. Eng., 1923, 29, 709.
- (15) TRUFFAULT et CHATELUS, Bull. Soc. Chim., 1948, 942.
- (16) OR et ORZECOWSKI, C.R. Acad. Sci., 1952, 235, (5), 368-70.
- (17) RIBINSETEJN, FREJDLIN et BURUNOVA, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1955, 4, 766-7.
- (18) AGRONOMOV et MARDACHEV, Ber. fiz. mat. estestv. Nauk., 1955, 10, (3), 83-91.
- (19) MINACHEV, SHULKIN et GOZINVESTVENSKAJA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1950, 72, (5), 9113.
- (20) LIHL, WAGNER et ZEMSE, Z. Elektrochem. Ber., 1952, 56, (7), 612-9.
- (21) LIHL et ZEMSE, Z. Elektrochem. Ber., 1952, 56, (10), 979-85.
- (22) SABATIER, La Catalyse en Chimie Organique, 1920, Béranger, (Paris).
- (23) TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 503.
- (24) AKMELDI, Zh. Obshch. Khim. S.S.S.R., 1949, 19, (3), 462-7.

- (25) MINACHEV, SHULJIN et ROZHESTVENSKAJA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1951, 76, (4), 543-6.
- (26) TRUFFAULT et MARTY, Bull. Soc. Chim., 1953, 562.
- (27) MARTY, Diplôme d' Etudes Supérieures Clermont-Ferrand, 1956.
- (28) NEUVILLE, J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 2330.
- (29) FREJDLIN, RUDNEVA et SULTANOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., 1954, 3, 511-6.
- (30) EMMETT et GRAY, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1338.
- (31) FAILLEBIN, Thèse Paris, 1925.
- (32) PADOA et PONTI, Lincei., 1908, 17, 111 et 125.
- (33) SABATIER et GAUDION, C.R. Acad. Sci., 1919, 168, 670.
- (34) CORSON, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1056.
- (35) ABRIZOV et ZELINSKY, C.R. Acad. Sci., Russie, 1942, 15, 139-50.
- (36) TRUFFAULT et NIKELS, Bull. Soc. Chim., 1958, 752.
- (37) TRUFFAULT et NIKELS, Bull. Soc. Chim., 1957, 871.
- (38) HALER et MICHEL, Bull. Soc. Chim., 1896, 15, (3), 1065.
- (39) TRUFFAULT et MONTEILS, Bull. Soc. Chim., 1951, 230.
- (40) PANGAUD, Thèse Clermont-Ferrand, 1957.
- (41) NIKITIN, Z. anorg. Chem., 1926, 154, 130.
- (42) JULIARD et HERBO, Bull. Soc. Chim. Belg., 1937, 46, 549.
- (43) TIKHONOV, C.R. Acad. Sci., 1944, 38, 910.
- (44) BERGER, C.R. Acad. Sci., 1922, 174, 1342.
- (45) LUYTEN et Vliegheere, Naturwetensch. Tijdsch., 1942, 24, 79.
- (46) FARNSWORTH et WOODCOCK Adv. Catalys. U.S.A., 1957, 9, 123-30.
- (47) FRANCOIS, C.R. Acad. Sci., 1950, 213, (13), 1282-4.
- (48) GILMANN et GLUMPHY, Bull. Soc. Chim., 1928, 43, 1323.
- (49) CROZIER, Rev. I.F.P., 1956, 11, (8), 1148.

— TABLE DES MATIERES —

	Pages
— <u>INTRODUCTION</u>	1
— <u>PREMIERE PARTIE</u>	10
 <u>CHAPITRE I : APPAREIL ET MODE OPERATOIRE</u>	 11
1°- Préparation du catalyseur	12
2°- Déshydrogénation	18
 <u>CHAPITRE II : CONDITIONS A REALISER POUR QUE LES ESSAIS SOIENT REPRODUCTIBLES ET COMPARABLES</u>	 21
A) CARBURE : 1°- Choix et préparation	21
2°- Quantité utilisée	23
3°- Vitesse de passage sur le catalyseur	23
4°- Nombre de passages sur le catalyseur	25
B) SUPPORT : Nature - Proportions utilisées	25
C) CATALYSEUR : 1°- Préparation	26
2°- Quantité utilisée	26
D) HYDROGENE : Débit au cours de la déshydrogénation	27
E) APPROXIMATION DES RESULTATS	27
 <u>CHAPITRE III : ETUDE DE CATALYSEURS MIXTES A BASE DE NICKEL</u>	 29
1°- Catalyseur nickel-chrome	29
2°- Catalyseur nickel-aluminium	43
3°- Catalyseur nickel-vanadium	52
4°- Catalyseur nickel-manganèse	62
 <u>CHAPITRE IV : ETUDE DE CATALYSEURS MIXTES A BASE DE COBALT ET DE FER</u>	 70
1°- Catalyseur cobalt-chrome	70
2°- Catalyseur cobalt-manganèse	78
3°- Catalyseur fer-aluminium	86

CHAPITRE V : A) ESSAIS D'AMELIORATION DES ACTIVITES DES CATALYSEURS
INSUFFISAMMENT REDUITS AUX TEMPERATURES AUXQUELLES
NOUS LES AVONS PRECEDEMMENT UTILISES

1°- Cas des catalyseurs nickel-chrome

2°- Cas des catalyseurs nickel-aluminium et
nickel-vanadium

3°- Cas des catalyseurs nickel-manganèse

4°- Cas des catalyseurs cobalt-chrome

5°- Cas des catalyseurs cobalt-manganèse

6°- Cas des catalyseurs fer-aluminium

7°- Conclusion

B) ESSAIS D'INTERPRETATION DU MODE D'ACTION DES
PROMOTEURS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS MIXTES

C) CORRELATION ENTRE LES ACTIVITES HYDROGENANTE ET
DESHYDROGENANTE DES CATALYSEURS MIXTES

D) UTILISATION DES CATALYSEURS MIXTES

- DEUXIEME PARTIE

DESHYDROGENATION DE QUELQUES ALCOYL-1 CYCLOHEXENES

A) PREPARATION DES CARBURES

B) DESHYDROGENATION

- TROISIEME PARTIE

ESSAIS DE DESHYDROGENATION AVEC RECYCLAGE AUTOMATIQUE

1° - PREPARATION DU CATALYSEUR

2° - DESHYDROGENATION

- CONCLUSION

- BIBLIOGRAPHIE

93

93

94

94

100

105

111

114

114

116

116

118

119

119

122

128

129

131

132

135

144

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Cinétique Chimique en Catalyse Hétérogène

Vu et Approuvé

Clermont-Ferrand, le 13 Juin 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences

REMY GENNETE

Vu et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand

LOUIS

